



Post-modification par irradiation γ de polymères à base de fluorure de vinylidène : Applications aux membranes séparatrices de supercapacité

Ludovic Dumas

► To cite this version:

Ludovic Dumas. Post-modification par irradiation γ de polymères à base de fluorure de vinylidène : Applications aux membranes séparatrices de supercapacité. Autre. INSA de Lyon, 2012. Français. NNT : 2012ISAL0016 . tel-00801543

HAL Id: tel-00801543

<https://theses.hal.science/tel-00801543>

Submitted on 17 Mar 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

présentée devant

l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir

le grade de Docteur

École Doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

par

Ludovic DUMAS

**POST-MODIFICATION PAR IRRADIATION γ DE POLYMERES A BASE DE
FLUORURE DE VINYLIDENE - APPLICATIONS AUX MEMBRANES
SEPARATRICES DE SUPERCAPACITE.**

Soutenue le 16 mars 2012 devant la Commission d'Examen :

JURY

AMEDURI	Bruno	DR CNRS (E.N.S. de Chimie de Montpellier)	– Examineur
BONNEVIOT	Laurent	Prof. (E.N.S. Lyon)	– Examineur
FLEURY	Etienne	Prof. (INSA Lyon)	– Directeur de thèse
KLOK	Harm-Anton	Prof. (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne)	– Rapporteur
LALEVEE	Jacques	Prof. (E.N.S. de Chimie de Mulhouse)	– Rapporteur
PORTINHA	Daniel	Maître de Conférences (INSA de Lyon)	– Co-directeur de thèse
ROUIF	Sophie	Dr (IONISOS)	– Membre invité

Thèse

présentée devant

l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir

le grade de Docteur

École Doctorale : Matériaux de Lyon
Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

par

Ludovic DUMAS

**POST-MODIFICATION PAR IRRADIATION γ DE POLYMERES A BASE DE
FLUORURE DE VINYLIDENE - APPLICATIONS AUX MEMBRANES
SEPARATRICES DE SUPERCAPACITE.**

Soutenue le 16 mars 2012 devant la Commission d'Examen :

JURY

AMEDURI	Bruno	DR CNRS (E.N.S. de Chimie de Montpellier)	– Examineur
BONNEVIOT	Laurent	Prof. (E.N.S. Lyon)	– Examineur
FLEURY	Etienne	Prof. (INSA Lyon)	– Directeur de thèse
KLOK	Harm-Anton	Prof. (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne)	– Rapporteur
LALEVEE	Jacques	Prof. (E.N.S. de Chimie de Mulhouse)	– Rapporteur
PORTINHA	Daniel	Maître de Conférences (INSA de Lyon)	– Co-directeur de thèse
ROUIF	Sophie	Dr (IONISOS)	– Membre invité

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr M. Jean Marc LANCELIN Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université Claude Bernard Lyon 1 Bât CPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 Fax : lancelin@hikari.cpe.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGODOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43.12.94 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE Sec : Safia Boudjema M. Didier REVEL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Cardiologique de Lyon Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69500 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr	M. Johannes KELLENDONK Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 infomaths@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE M. Jean Louis GUYADER Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12	M. Jean Louis GUYADER INSA de Lyon Laboratoire de Vibrations et Acoustique Bâtiment Antoine de Saint Exupéry 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.18.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 mega@lva.insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* M. OBADIA Lionel Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

«N'essayez pas de devenir un homme qui a du succès.

Essayez de devenir un homme qui a de la valeur.»

Albert Einstein

Post-modification par irradiation γ de polymères à base de fluorure de vinylidene - Applications aux membranes séparatrices de supercapacité.

Résumé

Ce travail porte sur la modification de matrices polymères à base de fluorure de vinylidene pour permettre leur utilisation en tant que membrane séparatrice dans les supercapacités. Basé sur un procédé d'irradiation par rayonnement γ , l'objectif principal était la limitation du gonflement du polymère lorsqu'il est mis en contact d'un milieu liquide relatif à l'application tout en gardant d'excellentes affinités avec celui-ci.

Le processus de base exploité étant la formation et la réaction des radicaux lors de l'irradiation du polymère, une partie de la thèse a été consacrée à leur étude par résonance paramagnétique électronique (RPE). Un modèle de simulation de spectre RPE a été mis en place pour identifier et quantifier chacune des espèces radicalaires. L'effet de la dose d'irradiation, de la durée d'un recuit et de la nature de la matrice polymère (homo, copolymère) sur la proportion de ces espèces et sur leur réactivité a été évalué. Un lien avec la formation d'un réseau a été proposé. Une attention particulière a ensuite été apportée à l'augmentation de la densité de réticulation avec le concours d'un agent réticulant, le TAIC. Pour terminer, une stratégie de modification des propriétés de surface du PVDF a été élaborée. Elle consiste dans un premier temps à radiogreffer un polymère à la surface du PVDF puis à modifier, dans un second temps, les greffons par une chimie douce et sélective.

En conclusion, les approches complémentaires développées au cours de cette thèse ont permis de comprendre la radiolyse des polymères et de mettre à profit les processus élémentaires pour développer des stratégies robustes et prometteuses de modulation des propriétés.

Mots-Clés : PVDF, Irradiation γ , Radical, Résonance Paramagnétique Electronique, Simulation, Réticulation, Radiogreffage, 2,3,4,5,6-pentafluorostyrène, Substitution Nucléophile.

Post-modification by γ -radiation of VDF-based polymers - Electrochemical capacitor membrane application.

Abstract

This work deals with the modification of VDF-based polymer induced by γ -radiation as the polymer may be used in electrochemical supercapacitors. The main objective was to limit the swelling of the fluorinated matrix with a given electrolyte while a good wetting of the polymer by the liquid was also required.

As the main basic process involved in polymer radiolysis is the formation of radicals, a part of the work was dedicated to the study of such species by using Electron Spin Resonance spectroscopy. A simulation model of ESR spectra was established in order to identify and quantify each radical species. The effect of several parameters such as radiation dose, annealing time or the nature of polymer matrix on the concentration of each species were investigated. A relation with the evolution of the crosslink density of the network formed during the radiolysis was proposed. In addition, one of the key steps of this work was to study the radiation crosslinking ability of VDF-based polymers and find a way to increase the crosslink density. This was achieved by incorporating, prior to the radiation process, a radiation sensitive crosslinker: TAIC. Finally, a new strategy based on the modification of surface properties of PVDF was investigated. It consists in the radiation grafting of pentafluorostyrene onto PVDF surface followed by the chemoselective functionalization of the grafted segments.

As a conclusion, the different approaches used in this thesis allowed us to understand the radiolysis of VDF-based polymers and take advantage of the elementary process involved in this type of chemistry, to build up robust and promising strategies for tuning properties.

Keywords: PVDF, γ -radiation, Radical, Electron Spin Resonance, Simulation, Crosslinking, Grafting, 2,3,4,5,6-pentafluorostyrene, Nucleophilic Substitution.

Table des matières

ABREVIATIONS	1
INTRODUCTION GENERALE	3
CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I. LES SUPERCONDENSATEURS.....	9
<i>I.1 Principe</i>	<i>9</i>
<i>I.2 Grandeurs caractéristiques.....</i>	<i>11</i>
I.2.1 Capacité	11
I.2.2 Resistance Interne	11
<i>I.3 Elaboration et Applications.....</i>	<i>13</i>
I.3.1 Elaboration.....	13
I.3.2 Applications	13
II. LE POLY (FLUORURE DE VINYLIDENE) ET SES COPOLYMERES.....	14
<i>II.1. Généralités.....</i>	<i>14</i>
<i>II.2. Caractéristiques moléculaires et structurales.....</i>	<i>15</i>
II.2.1. Chaîne moléculaire	15
II.2.2. Cristallinité	16
II.4.1. Propriétés mécaniques	18
II.4.2. Transitions-Relaxations	18
<i>II.3. Propriétés Chimiques</i>	<i>19</i>
II.3.1. Généralités.....	19
II.3.2. Dégradation	20
II.3.2.1. Dégradation thermique	20
II.3.2.1.1. Dégradation anaérobie.....	20
II.3.2.1.2. Thermo-Oxydation	21
II.3.2.2. Dégradation chimique.	22
<i>II.4. Copolymères</i>	<i>23</i>
<i>II.5. Réticulation.....</i>	<i>26</i>
II.5.1. Réticulation par des composés aminés.....	26
II.5.2. Réticulation par les bisphénols.	28
II.5.3. Réticulation par les peroxydes.....	29
II.5.4. Comparaison des différentes méthodes de réticulation.....	32
III. IMPACT DE L'IRRADIATION SUR LES POLYMERES.....	32
<i>III.1. Terminologie et paramètres caractéristiques de l'irradiation^{137, 142, 143}</i>	<i>33</i>
<i>III.2. Rayonnements Ionisants.....</i>	<i>34</i>
III.2.1. Rayonnements directement ionisants	34
III.2.1.1. Accélérateurs d'électrons (e-beam)	34
III.2.1.2. Bombardement d'ions lourds	35
III.2.2. Bombardement indirectement ionisants.....	37
III.2.2.1. Rayonnements UV ⁷⁶	38
III.2.2.2. Rayonnement X	38
III.2.2.3. Rayonnement Gamma	39
<i>III.3. Radiolyse des polymères base PVDF.....</i>	<i>40</i>
III.3.1. Evolution structurale des chaînes macromoléculaires.....	41
III.3.2. Comportement du PVDF sous irradiation	43
III.3.2.1. Mécanismes généraux	43
III.3.2.2. Influence des conditions d'irradiation	45
III.3.2.2.1. Effet de l'oxygène.....	45
III.3.2.2.2. Effet de l'acide fluorhydrique	46

III.3.2.2.3. Effet de la température	47
III.3.2.2.4. Influence de la dose d'irradiation	48
III.3.2.3. Influence de la structure du polymère	50
III.3.2.4. Effet de l'irradiation sur les propriétés thermo-mécaniques	52
III.3.2.4.1. Evolution des propriétés mécaniques	52
III.3.2.4.2. Evolution des propriétés thermiques	54
III.3.2.4.3. Mise en évidence de la réticulation	55
III.3.3. Amélioration de la réticulation	57
IV. GREFFAGE AMORCE PAR RADIATION	59
IV. 1. Stratégies de greffage	59
IV.2. Influence des conditions d'irradiation	61
IV.2.1. Nature du rayonnement	61
IV.2.2. Effet de dose et débit de dose	62
IV.3. Influence des paramètres liés à la réaction de greffage	63
IV.3.1. Nature du substrat et cristallinité	63
IV.3.2. Solvant et concentration en monomère	64
IV.3.3. Température de polymérisation	67
IV.4. Utilisation d'additifs	67
IV.4.1. Contrôle de l'homopolymérisation	68
IV.4.2. Utilisation d'agents réticulant	68
V. CONCLUSION	69
REFERENCES	70

CHAPITRE II. RADIOLYSE DES POLYMERES A BASE DE FLUORURE DE VINYLIDENE - ANALYSE DES RADICAUX. 83

INTRODUCTION	85
I. ELECTRON SPIN RESONANCE QUANTITATIVE MONITORING OF FIVE DIFFERENT RADICALS IN γ -IRRADIATED POLYVINYLIDENE FLUORIDE. 86	
Introduction	87
I.1. Experimental Methods	88
I.2. Results And Discussion	89
I.2.1. Initial statement.	89
I.2.2. Discussion on each radical expected ESR characteristics.	90
I.2.3. Signal Simulation	94
I.2.4. Model Consistency	96
Conclusion	99
References	99
Supporting Information	102
II. EFFECT OF DOSE AND SUBSEQUENT ANNEALING ON RADICALS DISTRIBUTION IN γ -IRRADIATED PVDF AS QUANTITATIVELY MONITORED BY ESR: CORRELATION BETWEEN NETWORK FEATURES AND RADICAL TYPE. 106	
Introduction	106
II.1. Experimental section	108
II.1.1. Materials	108
II.1.2. Methods	108
II. 2. Results and discussion	109
II.2.1. Effect of irradiation dose.	109
II.2.2. Effect of annealing for PVDF initially irradiated at different dose.	114
Conclusion	118
References	119
Supporting Information	121

III. ESR INVESTIGATION OF RADICALS FORMED IN γ -IRRADIATED VINYLIDENE FLUORIDE BASED COPOLYMER	123
<i>Introduction</i>	123
<i>III.1. Experimental section</i>	125
III.1.1. Materials.	125
III.1.2. Methods.....	126
<i>III.2. Results and discussion</i>	127
III.2.1. Initial statement.....	127
III.2.2. ESR spectrum of p(VDF-co-HFP) copolymer; ESR model.....	128
III.2.3. Effect of irradiation dose.	136
III.2.4. Effect of annealing on radicals.	139
III.2.4.1. Irradiation dose of 150kGy.	139
III.2.4.2. Combined effect of Annealing and Radiation Dose	142
<i>CONCLUSION</i>	144
<i>REFERENCES</i>	144
<i>Supporting Information</i>	146
CONCLUSION DU CHAPITRE	152

CHAPITRE III. LE RAYONNEMENT γ COMME METHODE DE MODIFICATION DES PROPRIETES MACROSCOPIQUES. ...155

INTRODUCTION	157
I. γ -IRRADIATED VINYLIDENEFLUORIDE BASED POLYMERS IN SITU REINFORCED BY A CROSSLINKING AGENT.....	158
<i>Introduction</i>	158
<i>I.1. Experimental Section</i>	160
I.1.1. Materials.....	160
I.1.2 Methods.....	160
<i>I.2. Results and discussion</i>	161
I.2.1 Comparison of PVDF, p(VDF-co-HFP) and p(VDF-co-CTFE) upon γ -irradiation.....	161
I.2.2. Effect of addition of crosslinking agent (TAIC)	164
I.2.3. Effect of radiation dose.....	167
<i>Conclusion</i>	171
<i>References</i>	172
<i>Supporting Information Available</i>	174
II. WETTABILITY ADJUSTMENT OF PVDF SURFACES BY COMBINING γ -RAY INDUCED GRAFTING OF 2,3,4,5,6-PENTAFLUOROSTYRENE AND SUBSEQUENT CHEMIOSELECTIVE SUBSTITUTION REACTION	178
<i>Introduction</i>	178
<i>II.1. EXPERIMENTAL METHODS</i>	180
II.1.1. Materials	180
II.1.2. Preparation and radiation grafting of PVDF.....	180
II.1.2.1. Pre-irradiative method	180
II.1.2.2. Simultaneous method	181
II.1.3. Subsequent modification of PPFS grafted into PVDF	181
II.1.4. Modification of the reference PPFS	181
II.1.5. Instrumentation	181
<i>II.2. Results and Discussion</i>	182
II.2.1. Grafting of PFS onto PVDF	183
II.2.1.1 Comparison of Grafting Strategy	183
II.2.1.2 Characterization of the Grafting Efficiency.....	185
II.2.2. Subsequent Modification of the p(VDF-g-PFS).....	187
II.2.2.1. Thiol para-f Substitution Reaction	187
II.2.2.2. Evaluation of Degree of Substitution of the grafted PFS	188
<i>Conclusion</i>	190

<i>References</i>	191
<i>Supporting Information</i>	195
CONCLUSION DU CHAPITRE	197
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	200
ANNEXES	205
ANNEXE 1 - ANALYSE RPE DU COPOLYMER P(VDF-CTFE)	207
<i>A1.1. Aspect Simulation</i>	208
<i>A1.2. Effet de la dose</i>	212
<i>A1.3. Effet du recuit</i>	213
ANNEXE 2 - REACTIVITE DES RADICAUX SOUS AIR	215
<i>A2.1. Etude Préliminaire</i>	215
<i>A2.2. Stabilité des radicaux peroxydes en fonction du temps</i>	216
ANNEXE 3 - ANALYSE RPE D'ECHANTILLONS IRRADIES EN PRESENCE DE TAIC	219
ANNEXE 4 - INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE D'IRRADIATION	222
<i>A4.1. Evolution des propriétés mécaniques en traction</i>	222
<i>A4.2. Caractérisation du réseau</i>	223
<i>A4.3. Spectroscopie UV-Visible</i>	225
CONCLUSION	226
REFERENCES	226

ABRÉVIATIONS

ATG / TGA :	Analyse Thermogravimétrique / <i>Thermogravimetric Analysis</i>
ATR-FTIR :	Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée / <i>Fourier Transformed InfraRed spectroscopy - Attenuated Total Reflectance</i>
ATRP :	Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atomes / <i>Atom Transfer Radical Polymerisation</i>
BTPPC :	Benzyltriphénylphosphonium de chlore / <i>BenzylTriphenylphosphonium Chloride</i>
CTE :	Poly(tetrafluoroéthylène-co-éthylène) / <i>Poly(tetrafluoroethylene-co-ethylene)</i>
CTFE :	Chlorotrifluoroéthylène / <i>Chlorotrifluoroethylene</i>
DMAC :	Diméthylacétamide / <i>Dimethylacetamide</i>
DMF :	Diméthylformamide / <i>Dimethylformamide</i>
DMSO :	Diméthylsulfoxyde / <i>Dimethylsulfoxyde</i>
DRX :	Diffraction des Rayons X / <i>X-Ray Diffraction</i>
DS :	Degré de Substitution / <i>Substitution Degree</i>
DSC :	Analyse Calorimétrique Différentielle / <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DVB :	Divinylbenzène / <i>Divinylbenzene</i>
ECTFE :	Poly(éthylène-co-chlorotrifluoroéthylène) / <i>Poly(ethylene-co-chlorotrifluoroethylene)</i>
ESCA :	Spectroscopie d'Electron pour l'Analyse Chimique / <i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i>
ESR / EPR / RPE :	Résonance Paramagnétique Electronique / <i>Electron Spin Resonance</i>
ETFE :	Poly(tétrafluoroéthylène-co-éthylène) / <i>Poly(tetrafluoroethylene-co-ethylene)</i>
FEP :	Perfluoro(éthylène-propylène) / <i>Perfluoro(ethylene-propylene)</i>
GANIL :	Grand Accélérateur National d'Ions Lourds
HF :	Acide fluorhydrique / <i>Fluoridric Acid</i>
HFP :	Hexafluoropropène / <i>Hexafluoropropene</i>
HMDA-C :	Hexaméthylène diamine carbamate / <i>Hexamethylene diamine carbamate</i>
HSC :	Constante de Couplage Hyperfin / <i>Hyperfin Coupling Constant</i>
JAERI :	Japan Atomic Energy Research Institute
LBNL :	Lawrence Berkeley National Laboratory

LW :	Largeur de raie / <i>Linewith</i>
Mc :	Masse entre point de réticulation / <i>Weight between crosslinks</i>
MMA :	Méthacrylate de méthyle / <i>Methylmethacrylate</i>
Mn :	Masse molaire moyenne en nombre / <i>Number average molecular mass</i>
MPD :	1,2-mercaptopropanediol / <i>1,2-mercaptopropanediol</i>
Mw :	Masse molaire moyenne en poids / <i>Weight average molar mass</i>
NEt3 :	Triéthylamine / <i>Triethylamine</i>
p(VDF-g-PFS) :	Poly(fluorure de vinylidène- co -pentafluorostyrène) / <i>Poly(vinylidene fluoride - co -pentafluorostyrene)</i>
PE :	Polyéthylène / <i>Polyethylene</i>
PEG :	Polyéthylène Glycol / <i>Polyethylene Glycol</i>
PFA :	Poly(tetrafluoroéthylène-co-perfluoropropylvinylether) / <i>Poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropylvinylether)</i>
PFS :	2,3,4,5,6-pentafluorostyrène / <i>2,3,4,5,6-pentafluorostyrene</i>
PP :	Polypropylène / <i>Polypropylene</i>
PS :	Polystyrène / <i>Polystyrene</i>
PVC :	Poly(chlorure de vinyle) / <i>Poly(Vinyl Chloride)</i>
PVDF :	Poly(fluorure de vinylidène) / <i>Poly(Vinylidene Fluoride)</i>
PVF :	Poly(fluorure de vinyle) / <i>Poly(Vinyl Fluoride)</i>
RMN :	Résonance Magnétique Nucléaire / <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
SAXS :	Diffusion des rayons X aux petits angles / <i>Small-angle X-ray scattering</i>
SHI :	Bombardement par des ions lourds / <i>Swift Heavy Ions</i>
TAC :	Triallylcyanurate / <i>Triallylcyanurate</i>
TAIC :	Triallylisocyanurate / <i>Triallylisocyanurate</i>
TEL :	Transfert d'énergie linéique / <i>Lineic Transfert Energy</i>
TFE :	Tétrafluoroéthylène / <i>Tetrafluoroethylene</i>
T _g :	Température de transition vitreuse / <i>Glass transition temperature</i>
THF :	Tétrahydrofurane / <i>Tetrahydrofurane</i>
TMPTA :	Triméthylpropane acrylate / <i>Trimethylpropane acrylate</i>
TrFE :	Trifluoroéthylène / <i>Trifluoroethylene</i>
UV :	Ultraviolet / <i>Ultraviolet</i>
VUV :	Ultraviolet du vide / <i>Vacuum ultraviolet</i>
XPS :	Spectrométrie Photoélectronique X / <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

INTRODUCTION GENERALE

Les besoins croissants en énergie associés à l'épuisement des ressources fossiles et à l'émergence de plus en plus marquée de la problématique environnementale ont favorisé la recherche de technologies alternatives à la production et au stockage de l'énergie électrique. C'est dans ce contexte que le développement de systèmes de stockage de l'énergie électrique, de type batterie Lithium-ion ou supercapacité, a bénéficié d'un grand intérêt au cours de ces 10 dernières années. Ces deux systèmes sont en effet complémentaires, les batteries permettent de délivrer de grandes densités d'énergie alors que les supercapacités sont capables de fournir des pics de puissance ce qui les rend particulièrement bien adaptées pour des applications telles que le démarrage de véhicules. Cependant, tandis que l'amélioration des propriétés des électrodes et des électrolytes a fait l'objet d'une grande attention, peu d'études se sont focalisées sur les séparateurs des supercapacités.

La thématique du projet s'inscrit dans cette optique et consiste en la mise au point d'un séparateur pour supercapacité. Cette étude est menée dans le cadre du projet Duramat, partie intégrante du pôle de compétitivité Axelera, rubrique 4.2 appelée communément *Sepbatt* par analogie au séparateur de membrane de batterie lithium. Le projet fédère trois entreprises : Arkema pour la fabrication des polymères fluorés à base de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) ; IONISOS pour le traitement du matériau par irradiation et Batscap pour la réalisation des supercapacités. (Cette société possède déjà le savoir-faire pour les électrodes et le montage des supercapacités dont la membrane séparatrice est actuellement à base de papier). Le projet s'appuie également sur les compétences de trois laboratoires : le Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces de Grenoble (LEPMI), l'Ingénierie des Matériaux Polymères de l'INSA de Lyon (IMP@INSA) et l'Ingénierie des Matériaux Polymères de l'Université Jean Monnet de St Etienne (IMP@UJM). Trois thèses ont été réalisées en parallèle et réparties dans chacun de ces laboratoires. Le LEPMI et l'IMP@UJM se sont consacrés respectivement à la formation des membranes par un procédé d'inversion de phase et de coextrusion alors que l'IMP@INSA s'est focalisé sur la modification des propriétés de la membrane, et plus précisément du matériau utilisé pour la formation de la membrane en utilisant le rayonnement γ comme énergie de base pour la modification.

La problématique principale réside dans le gonflement et la solubilisation par l'électrolyte de la membrane à base de PVDF. La perte de cette intégrité physique, notamment aux températures élevées, conduit à la rupture de l'isolation électronique des électrodes, propriété essentielle au fonctionnement du dispositif. L'enjeu est donc de limiter le gonflement tout en gardant une bonne affinité entre l'électrolyte et la membrane afin qu'il puisse pénétrer et imbiber les pores de cette dernière. Il apparaît donc un compromis indispensable aux supercapacités combinant affinités physicochimiques et tenue à la solvation.

Le choix de la méthode de modification s'est porté sur le rayonnement ionisant qui permet d'envisager la résolution de la problématique selon plusieurs stratégies que sont la réticulation et le radiogreffage. En effet, comme les rayons ionisants génèrent des radicaux au sein de la matrice polymère, toute la chimie de type radicalaire peut être envisagée et déclinée pour former un réseau ou pour amorcer des réactions de greffage, ou bien encore pour combiner ces deux effets. Il est alors envisageable d'étendre le domaine d'application de la membrane PVDF en choisissant de manière astucieuse le monomère à greffer. Ce dernier peut aussi être choisi de façon à ce qu'il puisse lui-même être modifié selon une chimie plus douce et sélective sans toutefois diminuer les excellentes propriétés du PVDF en termes de résistance thermique et chimique.

Le manuscrit s'articule autour de trois grandes parties. La première partie présente une synthèse bibliographique. Outre une présentation rapide des supercapacités et de leur fonctionnement, les trois grades polymères à base de PVDF sont présentés ainsi que les différentes voies de réticulation disponibles. L'étude des données sur la radiolyse des polymères à base de PVDF constitue aussi un point important afin de déterminer l'influence du rayonnement sur les différentes matrices et les paramètres clés permettant d'augmenter la réticulation ou le rendement de greffage.

La seconde partie concerne la détermination des conséquences directes du rayonnement sur les chaînes macromoléculaires. Elle consiste à mettre en évidence et à quantifier par résonance paramagnétique électronique (RPE) les radicaux formés lors de l'irradiation. L'identification de chaque espèce est rendue possible par l'élaboration d'un modèle de simulation de spectre RPE pour l'homopolymère. L'évolution de la concentration de chacune de ces espèces en fonction du temps et de la température est évaluée et mise en relation avec l'évolution des propriétés macroscopiques. Le modèle de simulation a ensuite été étendu au cas du copolymère p(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropène).

La dernière partie se concentre sur la caractérisation de l'évolution des propriétés macroscopiques et plus particulièrement des propriétés mécaniques et de la tenue au gonflement de trois polymères à base de PVDF. Plusieurs paramètres sont étudiés tels que l'influence de la dose d'irradiation ou encore la matrice polymère. La détermination de la densité de réticulation ainsi que son augmentation à travers l'incorporation d'un agent de réticulation (TAIC) fait l'objet d'une attention particulière. Enfin, la modulation de l'affinité électrolyte/membrane est explorée à travers une stratégie innovante de radiogreffage sur l'homopolymère. La possibilité de greffer un monomère fluoré, le 2,3,4,5,6-pentafluorostyrène, est envisagée selon différentes techniques d'irradiation. La fonctionnalisation sélective des greffons de polypentafluorostyrène est ensuite évaluée afin d'améliorer les interactions avec l'électrolyte.

CHAPITRE I.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. LES SUPERCONDENSATEURS

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage de l'énergie électrique constitués de deux électrodes immergées dans un électrolyte et séparées par une membrane poreuse appelée séparateur. À la différence des piles, qui ne sont pas rechargeables, et des piles à combustible qui transforment de l'énergie chimique en énergie électrique, les supercondensateurs, comme les accumulateurs, présentent la faculté de se recharger. Ils se retrouvent dans la littérature anglo-saxonne sous le nom de supercapacitor mais aussi sous d'autres termes génériques tels que “*ultracapacitor*”, “*double-layer capacitor*”, “*electric double-layer capacitor*”, ou encore “*electrochemical supercapacitor*”...

I.1 PRINCIPE

Le principe de fonctionnement basique des supercondensateurs repose sur l'accumulation de charges électriques à l'interface entre un conducteur électronique solide et un conducteur ionique liquide. Il fut découvert par le physicien Helmholtz en 1853 qui nota la formation d'une double couche électrochimique à l'interface d'un électrolyte et d'une électrode polarisable.¹

L'application d'une différence de potentiel aux bornes du dispositif entraîne le stockage de charges aux interfaces électrode-électrolyte. Les ions de l'électrolyte se déplacent en direction de l'électrode de signe opposé. Une fraction des anions et des cations de l'électrolyte se trouve localisée dans le voisinage immédiat des électrodes, il se crée ainsi une zone de charge d'espace dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques nanomètres.²

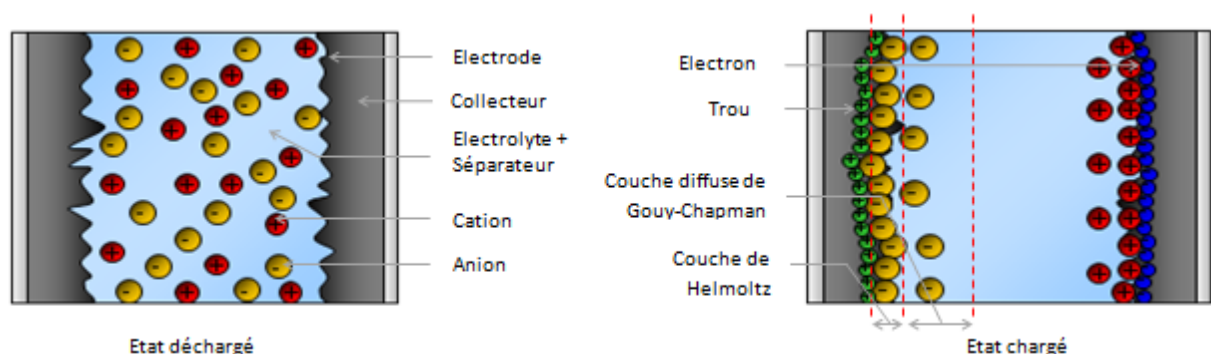
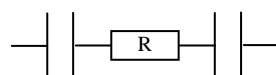


Figure 1. Schéma représentatif d'un supercondensateur à l'état déchargé à gauche, puis à l'état chargé à droite.

Les supercondensateurs peuvent être schématisés par deux capacités connectées en série par une résistance représentative de l'électrolyte.



Le système peut restituer la charge accumulée avec une excellente efficacité et pendant un très grand nombre de cycles charge-décharge, et ce, sans se dégrader.³

La réponse électrique des supercondensateurs est directement liée au type de stockage de l'énergie qui est, à l'instar des condensateurs, principalement d'origine électrostatique et non électrochimique. Cependant, il est estimé que la capacité des supercondensateurs est due en partie à des processus faradiques (1 à 5%), c'est à dire un transfert d'électrons entre deux entités chimiques. Il conviendrait donc de faire la distinction entre les supercondensateurs de type électrostatique et les supercondensateurs électrochimiques qui font intervenir des processus faradiques en parallèle aux processus capacitifs. Ces différences ne seront pas détaillées ici.

Néanmoins, ces systèmes sont capables de délivrer une densité de courant élevée pendant des temps courts mais ne peuvent pas stocker des quantités importantes d'énergie comme les accumulateurs électrochimiques classiques. C'est ici le compromis entre puissance et énergie qui, représenté sur un diagramme de Ragone, met en évidence la place particulière qu'occupe les supercapacités. Ils développent en effet 10 à 100 fois plus de puissance que les accumulateurs et permettent un stockage d'énergie de 10 à 100 fois supérieure à celle des condensateurs.

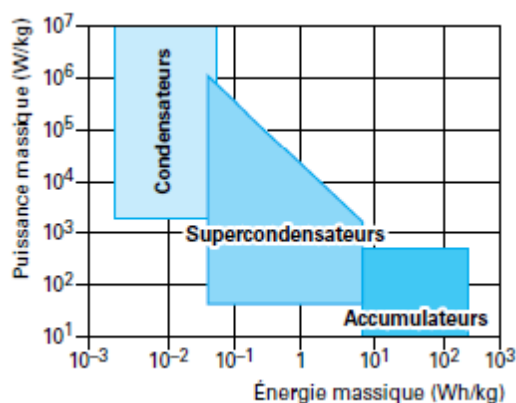


Figure 2. Diagramme de Ragone des dispositifs de stockage énergétiques.⁴

Une différence supplémentaire par rapport aux condensateurs est l'absence de matériau diélectrique entre les deux électrodes. La fonction diélectrique est en fait assurée par les molécules de solvant. Cette fonction est capitale car le transfert direct des électrons entre les deux électrodes n'est pas permis. Le solvant, ainsi que le séparateur comme expliqué plus tard, sont des isolants électronique et de ce fait, la tension applicable au dispositif est limitée par le domaine de polarisation du solvant qui est d'environ 1 V pour les milieux aqueux et inférieure à 3.5 V pour les milieux organiques.⁴

I.2 GRANDEURS CARACTERISTIQUES.

Si on se réfère au schéma électrique simplifié du supercondensateur, deux termes importants apparaissent. Il s'agit en premier lieu des capacités et en second lieu de la résistance interne équivalente. Les capacités sont directement liées aux électrodes tandis que la résistance est fonction d'une part de l'électrolyte et d'autre part du séparateur.

I.2.1 CAPACITE

Chacune des deux électrodes se comporte comme un condensateur dont la capacité est donnée par la formule :

$$C = \frac{\epsilon S}{d}$$

Avec S l'aire de l'interface électrode/électrolyte, ϵ la permittivité ou constante diélectrique, d l'épaisseur de la double couche électrochimique qui est généralement de l'ordre du nanomètre.³

Une grande surface d'interaction électrode-électrolyte implique une capacité élevée. Un matériau d'électrode de haute surface spécifique présente de ce fait un attrait particulier. Les carbones nanoporeux, déposés sur un collecteur de courant, sont de ce fait des matériaux idéaux car ils sont bon marché, excellents conducteurs électriques et leur surface spécifique est très élevée (généralement de 1 000 à 2 500 m²/g).⁵ Cependant, il est important de noter que la recherche systématique d'une augmentation de la surface spécifique n'est pas nécessairement favorable. En effet, l'augmentation de ce paramètre nécessite une augmentation de la porosité de l'électrode. Hors la conductivité de l'électrode diminue lorsque la porosité augmente. Il existe donc un compromis entre l'augmentation de la surface spécifique et la conductivité.

Des technologies alternatives au carbone existent. On peut citer par exemple les oxydes métalliques et polymères conducteurs qui constituent dans ce cas, des électrodes non bloquantes, impliquant qu'un échange d'électrons à l'interface électrode-électrolyte se produise.⁶

I.2.2 RESISTANCE INTERNE

L'électrolyte doit être un bon conducteur ionique et un isolant électronique afin de minimiser la résistance interne ainsi que les courants de fuites. La résistance de l'électrolyte peut s'exprimer sous la forme:

$$R_{elec} = \frac{l}{gS}$$

Avec l la longueur sollicitée en m, g la conductivité en S.m⁻¹ et S la surface en m².

Si l'on s'en réfère à l'équation ci-dessus, une diminution de la longueur sollicitée permettrait de limiter la valeur de la résistance R_{elec} . Cependant, la charge du supercondensateur prélève une partie des ions de l'électrolyte ce qui modifie la conductivité. Il est de ce fait nécessaire d'avoir une "longueur" raisonnable afin de garantir une quantité suffisante d'ions. Dans le cas extrême où l'épaisseur d'électrolyte devient trop faible, la quantité d'ions disponibles devient insuffisante pour atteindre le maximum de charge des doubles couches électriques. Il s'agit donc d'optimiser la quantité d'électrolyte et sa concentration par rapport à la capacité des électrodes pour atteindre le meilleur compromis entre densité d'énergie et puissance.

Par ailleurs, l'utilisation d'un électrolyte liquide nécessite le concours d'une membrane poreuse. Son rôle est de contenir l'électrolyte dont elle est imprégnée, d'assurer la séparation et l'isolation électronique entre les deux électrodes tout en permettant la circulation des ions de l'électrolyte.

La résistance du couple séparateur-électrolyte s'exprime telle que :

$$R_{Totale} = R_{Elec} \cdot \frac{T^2}{po}$$

Où T est la tortuosité et po la porosité. La porosité ainsi que la tortuosité permettent donc de moduler la résistance électrique du système. Dans l'équation précédente, la tortuosité est élevée au carré. Son impact sur la résistance est de ce fait primordial. On comprend aisément que les ions auront plus de mal à se déplacer dans des pores tortueux que suivant un parcours rectiligne à l'intérieur d'une porosité formée de cylindres. Dans le cas des supercapacités, les problèmes de croissance dendritique ne se posant pas comme dans le cas des accumulateurs de type Li-ions, il est avantageux de diminuer la tortuosité et d'augmenter la porosité ainsi que la taille des pores. Cependant, le séparateur doit présenter des propriétés mécaniques suffisantes au cours de la phase d'assemblage. Une porosité trop importante conduirait à une fragilisation de la membrane ce qui constitue un nouveau compromis porosité/tendue mécanique.

Enfin, le couple séparateur-électrolyte représente une importance particulière dans les caractéristiques du supercondensateur. Ils sont intimement liés, l'électrolyte devant mouiller la membrane afin de pénétrer les pores, l'affinité physico chimique se doit d'être élevée sans toutefois conduire à la solvation du séparateur. Il a été montré qu'un électrolyte ayant peu d'affinité avec le séparateur conduisait à une diminution de la conductivité.⁷ Il existe donc aussi un compromis entre mouillabilité et tenue à la solvation. Par conséquent, le choix du matériau, l'épaisseur de séparation, et la porosité, tout en associant les paramètres de stabilité mécanique et volumique ainsi que la résistance à l'électrolyte sont des paramètres primordiaux à prendre en compte pour l'application.⁸ A l'heure actuelle, les séparateurs commerciaux sont à base de polyéthylène, polypropylène ou de cellulose.⁹ Un intérêt particulier est aussi porté sur les polymères fluorés qui présentent une excellente tenue en milieu solvant.¹⁰

I.3 ELABORATION ET APPLICATIONS

I.3.1 ELABORATION

La figure suivante montre les différents constituants des supercondensateurs assemblés. On y trouve, outre les éléments déjà mentionnés, les collecteurs métalliques, généralement en aluminium, servant à conduire le courant aux électrodes. Les performances du produit fini dépendent en effet de la qualité du contact collecteur-électrode.

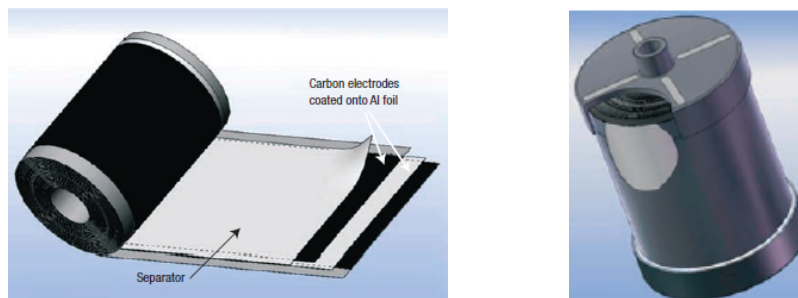


Figure 3. Vue éclatée (gauche) et bobinée (droite) d'un supercondensateur.⁶

Bien que l'assemblage proprement dit diffère suivant les constructeurs et relève du secret industriel, la fabrication d'un élément consiste tout d'abord à bobiner ou empiler des couches de complexe collecteur-électrode-séparateur. La dernière étape du procédé est l'imprégnation du séparateur et des électrodes par l'électrolyte et l'intégration dans un boîtier étanche.

I.3.2 APPLICATIONS

Les principales applications des supercondensateurs sont régies par leur capacité à délivrer (ou recevoir) de fortes puissances sur des temps courts. Ainsi, ils sont d'un grand intérêt dans les secteurs de l'automobile et plus généralement du transport, mais peuvent aussi être utilisés pour des applications industrielles et dans l'électronique domestique, pour lesquels des pics de puissances sont nécessaires.

Dans le secteur du transport, la technologie des supercondensateurs répond aux fonctions de démarrage, et notamment aux basses températures où leur capacité est supérieure à celle des batteries d'accumulateurs classiques. Ils sont surtout utilisés en tant que dispositifs d'apport de puissance en assistant les phases d'accélération ou de "stop and go".¹¹ L'énergie est alors récupérée lors de la décélération. Néanmoins, ces systèmes ne fonctionnent que lorsqu'ils sont couplés à un autre type de générateur énergétique. Outre des économies d'énergie, ils permettent aussi de réduire la taille des batteries et d'augmenter leur longévité. Ils prouvent toute leur efficacité lorsqu'ils sont appliqués aux transports en commun urbain, pour lesquels les phases d'accélération et

de freinage sont soutenues et l'énergie emmagasinée par la masse que représentent les usagers est élevée. Ils ont d'ailleurs été appliqués avec succès sur des tramways ou autres bus.¹²

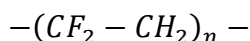
Dans le secteur industriel, leurs applications sont essentiellement vouées aux alimentations sans interruption ou alimentation de secours. Le secteur de l'électronique bénéficie aussi de cette technologie sans oublier les secteurs de pointes comme le militaire et le domaine spatial.

Pour terminer, les critères de choix des supercapacités sont d'une part la délivrance de fortes puissances sur une durée de l'ordre de la dizaine de secondes, et d'autre part, une durée de vie élevée (cycle charge-décharge 1000 fois plus élevé que pour les batteries). Toutefois, l'inconvénient majeur de ses éléments de stockage reste leur prix relativement élevé dû principalement au coût des électrodes.⁴

II. LE POLY (FLUORURE DE VINYLIDENE) ET SES COPOLYMERES.

II.1. GENERALITES

Le poly(fluorure de vinylidène), dont le nom IUPAC est le poly(1,1-difluoroéthène) est plus connu sous son acronyme PVDF. Le motif de répétition est le suivant :



Il est obtenu par l'homopolymérisation du fluorure de vinylidène, le plus souvent par des procédés tels que la suspension ou l'émulsion.¹³⁻¹⁶ Ces deux procédés sont utilisés par l'industrie car l'eau, utilisée comme non solvant du polymère, permet de dissiper la chaleur produite lors de la polymérisation du VDF. Les techniques de polymérisation, températures, pression, agitation, additifs de formulation, alimentation en monomère et post polymérisation sont autant de variables qui influencent les caractéristiques et la qualité du produit.¹⁷⁻²³ D'autres procédés comme la polymérisation en solution²⁴, en masse²⁵⁻²⁷ ou en CO₂ supercritique²⁸ peuvent être mis en œuvre et sont décrits plus précisément dans une revue récente.²⁹

II.2. CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES ET STRUCTURALES

II.2.1. CHAÎNE MOLECULAIRE

La génération de défauts de type ‘‘tête-tête’’ ou ‘‘queue-queue’’ lors de la polymérisation de polymères vinyliques est un phénomène inévitable. Le PVDF ne déroge pas à la règle et présente un taux de ce type de défaut d'environ 3 à 6 % capable d'affecter la cristallinité. La détermination de la quantité de ces défauts peut être réalisée par RMN^{25, 30-41} du ¹H, ¹⁹F et ¹³C, ou par des techniques infra-rouge.²⁶ La RMN est en effet une technique d'analyse très puissante qui permet d'identifier les défauts d'enchaînement ainsi que les bouts de chaîne.

Les défauts d'enchaînement présentent une particularité liée à la polymérisation. Les défauts tête-tête sont suivis d'un second défaut d'enchaînement queue-queue.^{42,43} Une autre particularité qui mérite d'être soulignée est que les réactions de terminaison se produisent exclusivement par un mécanisme de recombinaison.²⁹

Une technique moins courante permet aussi d'étudier la structure des chaînes de PVDF. Clark et al.⁴⁴ ont utilisé l'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) pour étudier les énergies de liaison du PVDF. L'énergie de liaison du Fluor F_{1s} est de 689.6 eV tandis que le spectre d'énergie correspondant au carbone C_{1s} est constitué de deux pics faisant référence au carbone du groupement CF₂ (290.8 eV) ainsi qu'au groupement CH₂ (286.3 eV). Dans le cas où le polymère a subi un traitement de surface (par plasma), des spectres plus complexes peuvent révéler des points de branchement et de réticulation ou encore des insaturations.^{45,46}

Les masses molaires moyennes peuvent être facilement déterminées via les techniques de chromatographie d'exclusion stérique qui sont de plus en plus sensibles, et offrent avec les moyens de multiples détections, les valeurs de distribution de masses vraies. Cependant, les études de viscosité intrinsèque ont longtemps été un moyen de déterminer les masses molaires moyennes en poids. Citons par exemple les équations de Mark-Houwink dont les coefficients ont été déterminés depuis 1974 dans du diméthyl acétamide (DMAC) selon différentes températures.

$$[\eta] = 1.94 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0.677} \quad \text{à } 27^\circ\text{C}^{47}; \quad [\eta] = 2.53 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0.755} \quad \text{à } 37^\circ\text{C}^{48}$$

$$[\eta] = 1.78 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0.74} \quad \text{à } 125^\circ\text{C}^{49}$$

Ou dans le diméthylformamide (DMF) :

$$[\eta] = 4.5 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0.70} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}^{50}; \quad [\eta] = 3.17 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0.70} \quad \text{à } 125^\circ\text{C}^{49}$$

II.2.2. CRISTALLINITE

Etant donné la structure semi-cristalline du PVDF, ses propriétés sont fortement liées à son taux de cristallinité ainsi qu'au degré d'ordre de la phase cristalline. De façon générale, le PVDF présente un taux de cristallinité important, de l'ordre de 50%. La densité du polymère est de ce fait affectée car la densité élevée des cristaux a été évaluée entre 1.92 et 1.97⁵¹ pour les phases les plus communes (α et β), tandis que la phase amorphe présente une densité de 1.68.⁵²

Quatre phases cristallines sont connues pour le PVDF, α , β , γ , et δ qui est plus anecdotique.^{26,51} Elles peuvent être formées à partir de différents traitements thermoélectromécaniques. La phase la plus décrite et la plus stable thermodynamiquement est la phase α qui ne présente pas de propriétés électriques. Elle est obtenue par cristallisation du polymère fondu à refroidissement modéré ou rapide. Elle peut aussi être obtenue lorsque le polymère est formé par coulée-évaporation de solvant avec des solvants de type acétone, xylène, DMF à des températures supérieures à 110°C. L'absence de moment dipolaire est liée à un arrangement antiparallèle des chaînes. Les chaînes de la phase α forment une structure orthorhombique dont les paramètres sont : $a = 4.96 \text{ \AA}$, $b = 9.64 \text{ \AA}$, $c = 4.62 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.^{53,54} La technique d'analyse la plus adaptée pour déterminer la nature des phases cristallines reste la diffraction des rayons X. Les phases peuvent aussi être différenciées par spectrométrie infrarouge.⁵⁵⁻⁵⁷

La phase β présente une particularité intéressante d'un point de vue technologique car ces chaînes sont arrangées de façon parallèle, conséquence d'une conformation de type Trans.⁵¹ De structure cristallographique orthorhombique ($a = 8.58 \text{ \AA}$, $b = 4.91 \text{ \AA}$, $c = 2.56 \text{ \AA}$), cet arrangement permet l'obtention d'un moment dipolaire. Il en résulte un effet diélectrique important. La phase β peut être obtenue par l'étirage mécanique de films dont la structure cristalline est de type α .⁵⁸ Cependant, elle peut aussi être obtenue par une trempe du polymère⁵⁹ fondu ou par coulée-évaporation de solvant avec une température d'évaporation inférieure à 70°C. Les transformations de phase α en phase β lors d'un étirage sont aussi dépendantes de la température.⁶⁰

Bien que la littérature diverge sur ces conditions de formation, la phase γ , polaire, peut être obtenue par coulée avec des solvants comme le DMF, le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou le DMAc.⁶¹ Elle se forme au dessus d'une température critique qui dépend du type de grade polymère, et du passé thermique du matériau.²⁶ La cristallisation de cette phase peut être obtenue par un recuit à des températures comprises entre 150°C et 170°C.⁶² Les sphérolites formés sont caractérisés par une morphologie irrégulière et désorganisée, à la différence des sphérolites obtenus dans le cas de la phase α qui sont larges et hautement biréfringents.²⁶ La maille cristalline de cette phase est aussi orthorhombique ($a = 4,97 \text{ \AA}$, $b = 9,66 \text{ \AA}$, $c = 9,18 \text{ \AA}$). La conformation des chaînes est intermédiaire à celle des phases α et β .⁶³

La phase δ peut aussi être trouvée sous le nom de α_p ,⁶⁴ et est similaire à la phase α . Cependant elle présente une polarité qui est formée lors d'un étirage sous champ électrique de la phase α .⁶⁵

Enfin, une autre phase existe et est notée ε ,⁶⁶ mais comme la phase γ , elle est formée dans des conditions peu habituelles et communes.

Etant donné la diversité des formes cristallines du PVDF, la température de fusion de ce dernier peut s'étaler sur quelques dizaines de degrés. Des valeurs de références sont pourtant accessibles.^{55,67,68}

On retiendra une gamme de températures s'étalant de 172°C pour la phase α à 185 °C pour la phase β . Cependant suivant la masse molaire ou le nombre de défauts d'enchaînement, le domaine de température peut s'étendre de 155°C à 192°C (en fonction de la vitesse de chauffe).^{69, 70}

Neidhöfer et al.⁷¹ se sont penchés sur la cristallisation du PVDF. Ils indiquent que quel que soit le type de phase cristalline, l'enthalpie de fusion de référence est identique et égale à 104.5 J.g⁻¹.⁷² Un exemple de thermogramme d'un PVDF est représenté sur la Figure 4.

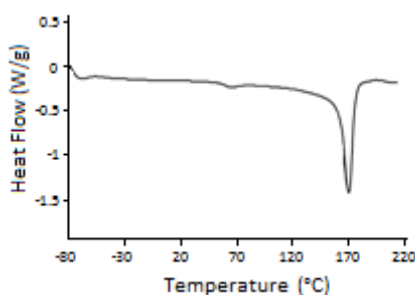


Figure 4. Thermogramme d'un PVDF dont la phase cristalline est sous la forme α - Première montée en température.⁷¹

Ce type de thermogramme met parfaitement en évidence un phénomène qui a longtemps été controversé. Alors que la fusion de la phase α est visible de façon incontestable au voisinage de 170°C, un petit pic endothermique se situe aux alentours de 60 °C. Son origine a été attribué à différents phénomènes tels que :

- une transition vitreuse haute ⁶⁴ ($T_g(\text{Up})$) associée à l'interface cristal-phase amorphe ; par analogie à " $T_g(\text{Low})$ " qui est la température de transition vitreuse T_g , caractéristique de la phase amorphe.

- une réorganisation conformationnelle de cristaux de forme α désordonnés.⁷³
- de la mobilité moléculaire correspondant à une relaxation α_c à l'interface cristal-phase amorphe.⁷⁴

- une fusion d'un domaine para-cristallin.⁷⁵

En 2004, le phénomène a finalement été attribué à une cristallisation secondaire accompagnée par une augmentation des contraintes conformationnelles dans la phase amorphe.⁷¹ Cette cristallisation est influencée par le temps de stockage ou la température de recuit lorsque $T > T_g$. En effet, plus le

temps ou la température de recuit sera long, plus la température de fusion de ces cristaux secondaires sera élevée.

II.4.1. PROPRIETES MECANIQUES

Le PVDF présente d'excellentes propriétés mécaniques et lorsqu'il est comparé aux perfluoropolymères, il possède une plus grande résistance au seuil d'élasticité, un module plus important et une résistance en fatigue plus élevée.⁷⁶ Il suit les lois de comportement des thermoplastiques et ses propriétés mécaniques sont affectées par le taux de cristallinité ainsi que par sa masse molaire moyenne.⁷⁷ Ces principales propriétés mécaniques sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau 1. Principales propriétés mécaniques du PVDF.⁷⁶

Resistance en traction MPa	À 25 °C	42-58.5
	A 100°C	34.5
Deformation %	À 25 °C	50-300
	A 100°C	200-500
Contrainte au Seuil d'écoulement MPa	À 25 °C	38-52
	A 100°C	17
Module Elastique (25°C) GPa	En traction	1.0-2.3
	En flexion	1.1-2.5
	En compression	1.0-2.3

II.4.2. TRANSITIONS-RELAXATIONS

Beaucoup de confusion existent dans la littérature quant à la nomenclature des différentes transitions observables. C'est pourquoi, il paraît judicieux de faire un bref rappel de ces différentes transitions dans le cas général.

La transition la plus commune pour les polymères est bien entendu la transition vitreuse. Notée T_g , elle définit la température pour laquelle le comportement du matériau passe de vitreux ($T < T_g$) à caoutchoutique ($T > T_g$). Cette transition du second ordre peut être déterminée par des mesures calorimétriques. Elle est alors repérée par une variation de capacité calorifique et est caractéristique de la phase amorphe et provient d'un mouvement coordonné d'une quarantaine à une soixantaine d'atomes de carbone constitutifs des chaînes macromoléculaires. Dans le cas des polymères semi-cristallins, la phase amorphe ne se trouve jamais isolée des cristallites. Dès lors, de nouvelles transitions caractéristiques des interactions amorphe-cristal peuvent apparaître pour peu que la technique d'analyse soit suffisamment précise.

Les mesures mécaniques dynamiques permettent de sonder le matériau à cette échelle tandis que les techniques calorimétriques classiques telles que l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) sont rapidement dépassées. À fréquence constante, pour un balayage en température s'étendant de la température d'ébullition de l'azote à la température de fusion du polymère, au moins trois relaxations peuvent être trouvées (α , β et γ). Pour un polymère amorphe, la température de relaxation maximale est la température de transition vitreuse. Elle est dans ce cas notée T_α et est définie par la température pour laquelle le facteur d'amortissement $\tan \delta$ est maximal.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\text{Module de perte}}{\text{Module de conservation}}$$

Dans le cas des semi-cristallins, la transition ayant lieu à la plus haute température est affectée de l'indice α . Les indices β et γ apparaissent suivant une température décroissante. La transition α est souvent en relation avec la phase cristalline. La transition β est dans ce cas représentative de la phase amorphe et correspond à T_g . Quant à la transition γ , elle est généralement originaire de la phase amorphe bien qu'une de ces composantes puisse être associée à la phase cristalline.⁷⁸

Les définitions générales sont peu satisfaisantes. Il est donc temps de s'intéresser aux transitions observables dans le cas du PVDF. Mais là aussi, suivant les auteurs et les années de publications, les transitions changent de nom et d'affectation.

En 2009,⁷⁹ quatre relaxations sont répertoriées pour une fréquence de sollicitation de 1 Hz. La transition γ (-70°C) est attribuée à des rotations de chaînes dans la phase amorphe. La transition β se produit à -40°C et est associée à la transition vitreuse et correspond à des mouvements micro-Brownien des segments de la phase amorphe. Vers 50°C, une transition γ' ⁸⁰ a lieu et est due aux mouvements des chaînes ancrées à la surface des cristallites. Enfin, l'origine de la transition α se produisant à 100°C reste une question ouverte.

II.3. PROPRIETES CHIMIQUES

II.3.1. GENERALITES

D'une façon générale, le PVDF offre une bonne résistance aux acides, aux sels, aux oxydants puissants ainsi qu'aux halogènes à l'exception du chlore radicalaire et du fluor. Il n'est pas attaqué par les acides organiques, les alcools, les solvants halogénés, les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. Cependant, il présente une plus faible tenue aux agressions chimiques que les polymères perfluorés.

II.3.2. DEGRADATION

II.3.2.1. DEGRADATION THERMIQUE

La dégradation thermique ou chimique des polymères est directement fonction de leur structure chimique. Les autres types de dégradation comme la photo-dégradation, ou plus précisément la radio-dégradation, feront l'objet d'une partie plus détaillée.

II.3.2.1.1. DEGRADATION ANAEROBIE

La décomposition pyrolytique du PVDF a été principalement étudiée par thermogravimétrie, spectroscopie infra rouge, chromatographie gazeuse, et spectrométrie de masse.⁸¹⁻⁸⁴ D'autres techniques peuvent être utilisées en complément, telles que la spectroscopie UV visible,^{83,85} ou encore des tests thermomécaniques de torsion.⁸⁶

De manière générale, les chaînes macromoléculaires, lorsqu'elles sont soumises à une augmentation sévère de la température sous atmosphère inerte peuvent se dégrader suivant plusieurs processus tels que la libération d'espèces gazeuses dues aux scissions de chaînes ou à une condensation, ou encore à l'apparition de point de réticulation.

Le PVDF présente une stabilité à la décomposition thermique importante. En effet, il est couramment observé que les pertes de masses sont négligeables jusqu'aux environ de 400 °C lorsque l'atmosphère est inerte.⁸³ Aux températures supérieures, la dégradation se produit en deux étapes et les résidus obtenus représentent 3 % de la masse initiale lorsque la température dépasse les 800°C.

Le mécanisme principal de dégradation du PVDF est la déhydrofluoration. En effet, ceci est directement lié aux énergies de liaisons. La liaison C-H se rompt la première (410 kJ.mol⁻¹ contre 460 pour C-F) ce qui entraîne la formation d'une molécule d'HF.⁸⁷ Le processus de déhydrofluoration en cascade de la chaîne macromoléculaire est activé car l'hydrogène en position β devient plus labile. Ce processus entraîne, comme nous l'expliquerons plus tard, la coloration des échantillons qui passent successivement du jaune, au marron puis pour une dégradation avancée, au noir.

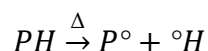
Dans un deuxième temps, les structures polyènes étant instables, les macromolécules formées engendrent de nouvelles réactions plus complexes. Ces réactions qui se produisent à plus haute températures s'apparentent à des polyaromatisations libérant de façon majoritaire du trifluorobenzène produit par des scissions de chaîne suivies par une cyclisation.^{81, 82} Au dessus de 530 °C, la libération d'HF décroît de manière significative et le trifluorobenzène devient l'espèce de décomposition majoritaire.²⁶

Lovinger⁸⁸ s'est aussi intéressé à l'influence des phases cristallines sur la dégradation. Pour des températures aux alentours de 150 °C, la dégradation, dans l'état solide, n'est pas un phénomène homogène. Par exemple, la phase β et γ se dégradent plus facilement par libération d'HF que la phase α ou directement à partir d'une phase fondue. Cependant, ces dégradations dans l'état solide restent de faibles ampleurs et leur impact ne devient significatif que lorsque le polymère est maintenu à ces températures pendant des temps longs. Lorsque la température devient plus élevée, aucune influence notable du type de phase cristalline n'apparaît puisque les cristaux ont fondu.

II.3.2.1.2. THERMO-OXYDATION

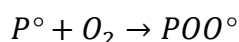
Un autre paramètre important de la dégradation thermique des polymères est le type d'atmosphère auquel est soumis le matériau et notamment la présence d'oxygène. On parle alors de thermo-oxydation. Sans devoir rentrer dans les détails des mécanismes, nous pouvons présenter les réactions élémentaires qui vont nous permettre de comprendre l'importance de ce facteur.

Précédemment, nous avons vu que le simple effet de la température conduisait à la rupture de liaison. Dans le cas du PVDF, la liaison la plus susceptible de se rompre est la liaison C-H. Cette rupture homolytique conduit à la formation de deux radicaux, respectivement C° et H° . L'étape d'amorçage, puisque elle est dénommée ainsi peut se représenter sous la forme :

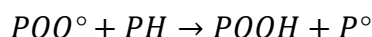


P représente ici la chaîne polymère.

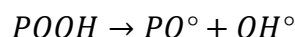
En présence d'oxygène, les radicaux fixent cette petite molécule qui possède un caractère biradicalaire fort. C'est l'étape de propagation.



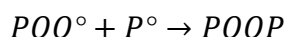
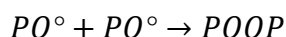
Les radicaux peroxyde, très réactifs, peuvent capter un hydrogène sur une chaîne polymère proche et de ce fait générer un autre radical qui à son tour va pouvoir former un radical peroxyde.



Et



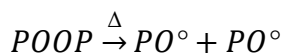
Des mécanismes de terminaison peuvent se produire par combinaison.



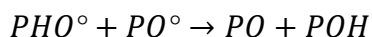
Ce dernier produit étant très instable, il se décompose rapidement :



Les espèces peroxyde peuvent être thermoactivées



Les terminaisons par dismutation peuvent aussi se dérouler et former des cétones et alcools.

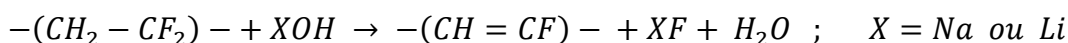


On comprend ainsi aisément le rôle néfaste de l'oxygène sur la dégradation thermique et le vieillissement en général des matériaux polymères.

II.3.2.2. DEGRADATION CHIMIQUE.

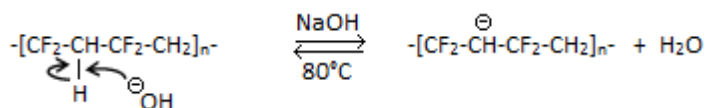
Bien que le PVDF soit réputé très résistant aux attaques chimiques, sa résistance n'équivaut cependant pas celle des perfluoropolymères, et ceci en raison de la présence des deux atomes d'hydrogène portés par le motif unitaire.⁸⁹ L'attraction préférentielle des électrons par les atomes de fluor donne aux atomes d'hydrogène une acidité élevée et rend donc le PVDF vulnérable face aux attaques de bases fortes.⁸⁹⁻⁹⁴ Leurs réactions conduisent à des sels fluorés. Ces attaques de la chaîne polymère peuvent être habilement utilisées pour modifier chimiquement le polymère ou pour favoriser la réticulation.⁹⁵ Le PVDF peut aussi subir un traitement de surface par des bases fortes (pH \approx 14) pour améliorer sa résistance face aux environnements moins agressifs. Cette technique est plus connue sous le nom de "flashing".

Le mécanisme général simplifié de la dégradation peut s'écrire :

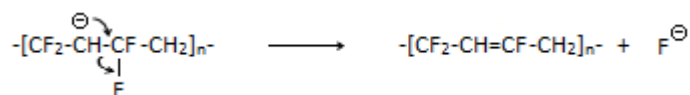


Un mécanisme plus développé a été proposé par Ross et al.^{89, 92} dont les principales étapes sont :

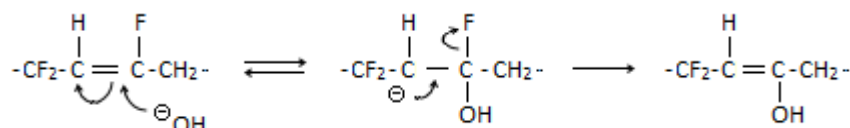
Déprotonation - Attaque de l'hydroxyde sur l'hydrogène rendu acide par l'effet inductif attracteur des fluors.



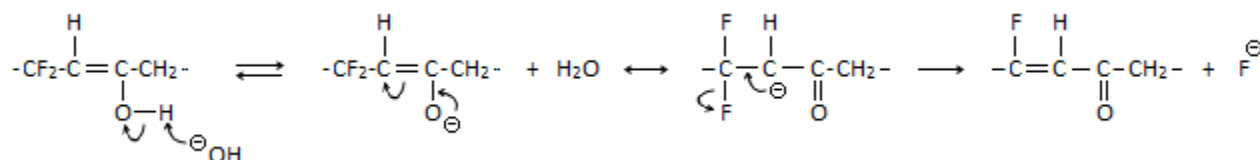
Elimination - Stabilisation du carbanion – Réarrangement pour former une double liaison.



Hydroxylation - Attaque de l'hydroxyde sur la double liaison due à la forte activité de cet ion en solution.



Formation de carbonyle - Déprotonation du groupement hydroxyde puis formation d'un énolate avec élimination de F^- qui est stable en solution aqueuse.



L'énergie de surface du PVDF peut être modifiée et modulée suivant les temps de traitement dans un milieu fortement oxydant. L'utilisation de catalyseur est aussi possible.⁹² Dans la littérature, la force motrice de la dégradation du PVDF reste la formation des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$.

II.4. COPOLYMERES

Deux copolymères nous intéressent particulièrement et représentent la plus grande famille des copolymères à base de VDF. Ce sont le poly(fluorure de vinylidène - co - hexafluoropropylène), p(VDF-co-HFP) et le poly(fluorure de vinylidène - co - chlorotrifluoroéthylène), p(VDF-co-CTFE) dont les motifs respectifs sont les suivants :



Si la copolymérisation du VDF avec de l'éthylène a été décrite pour la première fois en 1944⁹⁶ des brevets sur la copolymérisation du VDF avec HFP⁹⁷, et CTFE⁹⁸ apparaissent en 1951 et 1956 respectivement. Ils ont ensuite été commercialement développés dans les années 80 dans le but d'obtenir des fluoropolymères plus flexibles que le PVDF.⁹⁹

Le fluorure de vinylidène peut copolymériser avec les comonomères HFP et CTFE suivant les mêmes procédés de polymérisation que ceux utilisés pour l'homopolymère. Selon la manière d'ajouter le comonomère, les copolymères peuvent être hétérogènes ou homogènes en composition. Une homogénéité en composition signifie que toutes les chaînes macromoléculaires contiennent la même fraction de comonomère. Ces copolymères sont statistiques. Une différence majeure entre l'HFP et le CTFE est la tendance à l'homopolymérisation du CTFE (Tableau 2.). L'HFP ne possède pas cette caractéristique. Il est donc impossible d'obtenir plusieurs motifs HFP consécutifs.

Tableau 2. Rapport de réactivité des monomères HFP et CTFE sur le VDF.

Monomère	r_A (VDF)	r_B	$r_A r_B$	$1/r_A$	Ref.
HFP	6.70	0	0	0.15	¹⁰⁰
	2.45	0	0	0.40	¹⁰¹
	2.90	0.12	0.35	0.34	¹⁰²
CTFE	0.73	0.75	0.55	1.37	¹⁰³
	0.17	0.52	0.09	5.88	¹⁰⁴

L'ajout de ces comonomères a généralement pour but de créer des matériaux plus souples que le PVDF lui-même.¹⁰⁵ En effet, l'incorporation d'un comonomère diminue la régularité des chaînes macromoléculaires. Plus la proportion de comonomère est élevée et plus la régularité des chaînes est affectée. Ceci se traduit d'une part, par la baisse du taux de cristallinité et d'autre part, par une diminution de la température de fusion. A titre d'exemple, il est admis qu'un taux molaire en comonomère HFP supérieur à 19-20% conduit à un copolymère complètement amorphe.¹⁰⁶ De plus, la présence de l'atome de chlore ou du groupement trifluorure de méthyle augmente le volume libre dans la matrice. Une augmentation de la mobilité macromoléculaire et de la température de transition vitreuse lui sont associées. Les propriétés mécaniques et la tenue aux solvants sont elles aussi modifiées. Les copolymères présentent un comportement plus ductile, c'est-à-dire une diminution du module d'Young, des contraintes au seuil d'écoulement et à rupture, au profit d'une augmentation de l'allongement à rupture.

Par ailleurs, les copolymères présentent une plus grande solubilité dans les solvants classiques du PVDF. Une revue récente présente les caractéristiques des copolymères de façon plus détaillée.²⁹

Les tableaux qui suivent mettent en évidence l'évolution des principales propriétés en fonction du pourcentage de comonomère ajouté.^{23, 53, 105-111}

Tableau 3. Influence du pourcentage en comonomère HFP sur les principales propriétés thermiques et mécaniques.

	Homopolymère	5% wt HFP	10% wt HFP	15% wt HFP
Propriétés Mécaniques				
Contrainte au seuil d'écoulement MPa	49-52	32-39	23-27	15-21
Contrainte à Rupture MPa	35-45	23-26	24-42	28-42
Déformation à rupture %	20-100	200-300	200-450	250-500
Propriétés Thermiques				
Température de fusion °C	169-174	155-160	140-145	132-138
Enthalpie de fusion J.g ⁻¹	55-65	35	24	17
Température de transition vitreuse °C	38	38	36	-

Tableau 4. Influence de la composition et de l'homogénéité des chaînes macromoléculaires d'un copolymère p(VDF-co-CTFE).

% wt CTFE	Copolymère homogène		Copolymère hétérogène	
	Température de fusion °C	Module de flexion MPa	Température de fusion °C	Module de flexion MPa
0	169	1800	-	-
8	150	900	168	850
14	142	435	163	440

Ce dernier tableau montre que la température de fusion des cristaux est fortement influencée par le pourcentage en comonomère ainsi que par l'homogénéité. Ainsi pour un copolymère homogène, la température de fusion décroît avec une augmentation du taux de comonomère alors que pour un copolymère dit hétérogène, le point de fusion diffère peu de celui de l'homopolymère. Par ailleurs, les propriétés mécaniques ne sont pas fortement affectées par ce paramètre. En effet, pour un taux en comonomère identique, un copolymère possède un module sensiblement identique quelle que soit sa structure.⁹⁹ Cette particularité permet d'obtenir des copolymères de faible module tout en conservant un point de fusion élevé.

II.5. RETICULATION

La réticulation des fluoropolymères à base de fluorure de vinylidène, et plus particulièrement des fluoroélastomères, a fait l'objet d'importantes recherches depuis leur apparition sur le marché. Les fluoroélastomères peuvent être des copolymères du PVDF dont les plus connus sont le Viton-A, p(VDF-co-HFP) et le Kel-F, p(VDF-co-CTFE). De nombreuses revues ou chapitres d'ouvrage lui sont consacrée. La plus récente et la plus complète est probablement celle de Taguet et al. en 2005.⁹⁵ Plusieurs systèmes réticulants ont été développés. Parmi les plus courants, on peut citer l'utilisation de :

- Radiations de haute énergie^{48, 112-118}
- Bisphénols^{24, 108, 123-125}
- Composés aminés^{108, 119-122}
- Peroxydes avec ou sans coagents^{108, 121, 126-128}

Chaque système réticule suivant un mécanisme qui lui est propre. C'est pourquoi, cette partie a pour but de présenter les différents types de réticulation par voie chimique. La réticulation par irradiation fait l'objet quant à elle d'une autre partie.

II.5.1. RETICULATION PAR DES COMPOSES AMINES.

Proposé dans les années 60, le mécanisme général de la réticulation par des amines peut se résumer à trois étapes.¹²⁹⁻¹³¹ La première étape est commune avec la réticulation par les bisphénols. Elle consiste en la génération d'une double liaison sur la chaîne macromoléculaire par la libération d'une molécule d'acide fluorhydrique. La seule présence d'une amine ne suffit généralement pas à générer des doubles liaisons. C'est pourquoi, l'augmentation de la température, le concours d'oxydes métalliques comme le MgO ou encore l'utilisation de bases puissantes sont requises pour amorcer ce phénomène.

La génération d'insaturations est un processus auto-catalysé. En effet, la formation de la double liaison rend les atomes en position β plus labiles. C'est pourquoi, les doubles liaisons conjuguées sont fréquentes dans le cas de la dégradation du PVDF¹¹³ et pour d'autres polymères vinyliques comme le PVC pour lequel ce phénomène est très bien connu.⁸⁵

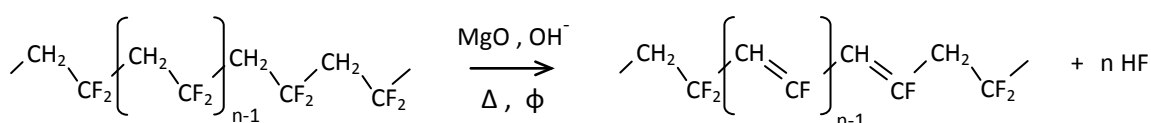


Figure 5. Formation de structures insaturées par élimination de HF en cascade.

Comme précédemment cité, la formation de structures conjuguées est à l'origine du développement d'une coloration très marquée qui résulte de la superposition des absorptions des polyènes. L'augmentation de la longueur de conjugaison se traduit par un effet bathochrome, c'est-à-dire un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'ondes.^{113, 132} Le second effet résultant est l'hyperchromie, à savoir, l'augmentation des coefficients d'absorption molaire de façon marquée.⁸⁵

La seconde étape consiste en l'addition de Michael de l'amine sur la double liaison carbone-carbone.

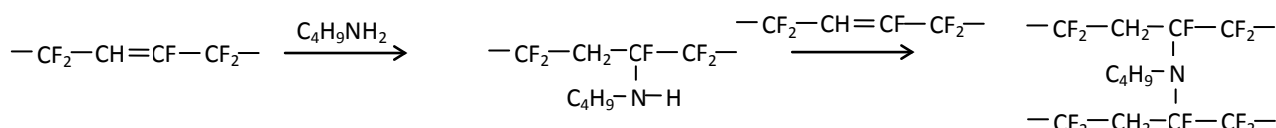


Figure 6. Mécanisme général de réaction d'une amine primaire sur un polymère base PVDF.¹¹⁹

L'addition peut se faire indépendamment sur le carbone sp^2 portant le fluor ou l'hydrogène. Le schéma réactionnel d'une diamine sur un polymère fluoré est présenté sur la figure suivante.

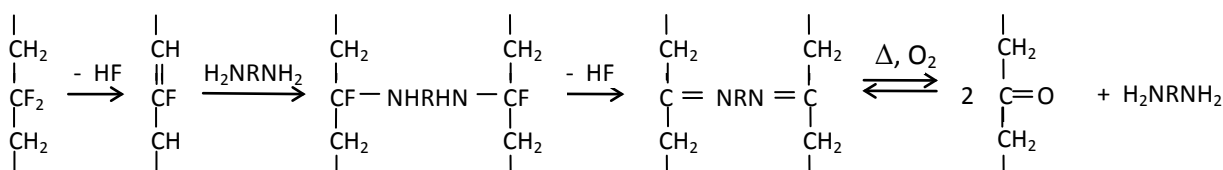


Figure 7. Mécanisme général de réaction d'une diamine sur un p(VDF-co-HFP).¹³⁰

La réactivité des diamines aliphatiques est connue pour être plus élevée que celle des monoamines. et la diamine la plus utilisée reste l'hexaméthylène diamine carbamate (HMDA-C). La présence d'oxygène lors de la réaction peut aussi être un paramètre néfaste et conduire à l'oxydation du polymère et à la rupture des liaisons de réticulation.⁹⁵

Une composition typique d'un "compound" utilisé pour réticuler un copolymère p(VDF-co-HFP), le Viton A-HV est présentée ci dessous.

Tableau 5. Composition typiquement utilisée pour la réticulation du Viton A-HV. Cuisson 30 min à 150 °C, post cuisson 24h à 205°C.⁹⁵

Compound	Parts
Viton A-HV	100
MgO	15
MT Noir de Carbone	20
HMDA-C, (Diak Du Pont)	1

II.5.2. RETICULATION PAR LES BISPHENOLS.

Le système de réticulation des fluoroélastomères par des bisphénols a progressivement remplacé l'utilisation de composés aminés. Leur utilisation présente l'avantage de conduire à une réticulation rapide et avancée ainsi qu'à de bonnes propriétés mécaniques. Plusieurs bisphénols peuvent être utilisés, mais le plus commun est le bisphénol AF (2,2-bis-4-hydroxyphénylhéxafluoropropane).⁹⁵ Il requiert le concours d'un accélérateur tel que le benzyltriphénylphosphonium de chlore (BTPPC) et l'utilisation d'oxydes métalliques basiques comme le MgO ou le Ca(OH)₂. La composition typique d'un compound est 2 wt% de bisphénol AF, 0.5 à 0.6 wt% de BTPPC, 3 wt% de MgO et 6 wt% d'hydroxyde de calcium. La température de cuisson est d'environ 180°C. La réticulation se produit en quelques minutes.¹⁰⁷

Le mécanisme de réticulation se produit en 3 étapes dont la première est la déhydrofluoruration. Dans un second temps, le bisphénol réagit avec l'oxyde métallique pour donner un ion phénolate qui réagit à son tour avec l'accélérateur conduisant à un composé intermédiaire de type :



La dernière étape est l'addition du bisphénol sur la double liaison. Le mécanisme est présenté sur la figure suivante, le polymère utilisé est ici du Viton.^{108, 133}

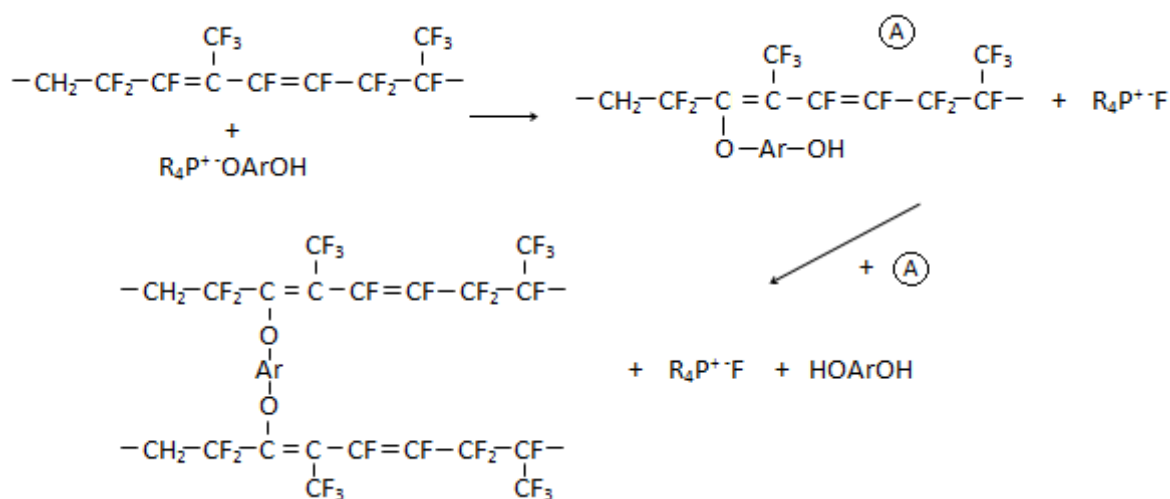


Figure 8. Mécanisme général de la réticulation du Viton par un bisphénol.

Outre l'utilisation de composés phénoliques, ce procédé peut comporter des inconvénients supplémentaires. Certains copolymères du PVDF contenant des groupements alkyles vinyliques éthers perfluorés produisent des quantités importantes d'espèces volatiles lors de la cuisson conduisant à la formation de porosité dans la matrice.¹²¹

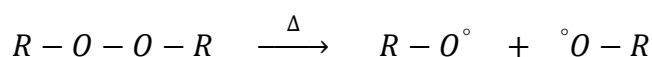
II.5.3. RETICULATION PAR LES PEROXYDES.

Depuis les années 1950, les systèmes réticulants à base de peroxydes couplés à un coagent ont permis la réticulation des fluoropolymères par des mécanismes radicalaires. Ils ont été reconnus comme les meilleurs procédés n'incluant pas d'agents sulfurés. Cette méthode de réticulation reste toujours d'actualité puisque, régulièrement, de nouveaux brevets sont déposés.^{134, 135}

A l'inverse des deux voies précédemment présentées, les peroxydes ne nécessitent pas l'utilisation conjointe d'espèces basiques et d'oxydes métalliques. Ces derniers peuvent cependant être utilisés pour capter les traces d'acide fluorhydrique formé.¹⁰⁸ La présence de sites réactifs est préférable pour l'obtention de hauts degrés de réticulation. Ces sites réactifs préférentiels sont généralement des atomes de chlore ou d'iode substitués au fluor sur les chaînes macromoléculaires ou positionnés en bout de chaîne. Ils doivent donc dans les deux cas être introduits lors de la polymérisation, soit comme monomères additionnels, ou soit par le biais d'agents de transfert pour former les bouts de chaînes fonctionnels. Une matrice polymère fonctionnalisée est donc à privilégier pour obtenir des rendements de réticulation importants.

Les peroxydes, et plus précisément les radicaux formés lors de leur décomposition thermique jouent le rôle d'amorceur. La nature des amorceurs peut varier et leur efficacité n'est donc pas identique. Retenons que les peroxydes dialkyles et peresters conduisent à des taux de réticulation plus élevés que les peroxydes diacyles.⁹⁵ La quantité initiale est de quelques pourcents et le taux de réticulation peut être augmenté de façon remarquable lorsqu'un agent réticulant est utilisé.

La première étape est la décomposition thermique de l'amorceur :



Les radicaux ainsi formés vont pouvoir réagir préférentiellement sur les sites fonctionnalisés tels que des atomes d'iode ou de brome (les monomères qui les portent sont introduits lors de la polymérisation) conduisant à la formation d'un radical sur la chaîne macromoléculaire.

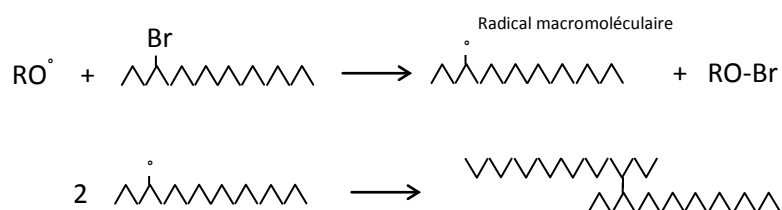


Figure 9. Mécanisme de réticulation initié par les peroxydes.^{108, 121, 136}

Ce mécanisme de réticulation est possible, il nécessite cependant la rencontre de deux radicaux présents sur le squelette afin qu'ils puissent se combiner. La mobilité des macromolécules étant réduite, le taux de radicaux doit être élevé. De plus, les radicaux peroxyde peuvent attaquer le squelette carboné et conduire à de la scission de chaîne ou à la formation de structures insaturées. C'est pourquoi, l'utilisation d'un coagent contenant des fonctions réactives est essentielle pour ce type de chimie. Le plus efficace est le triallyl-3-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione, plus communément connu sous le nom de TAIC (triallylisocyanurate).⁹⁵

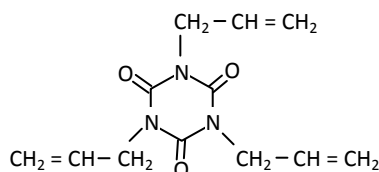
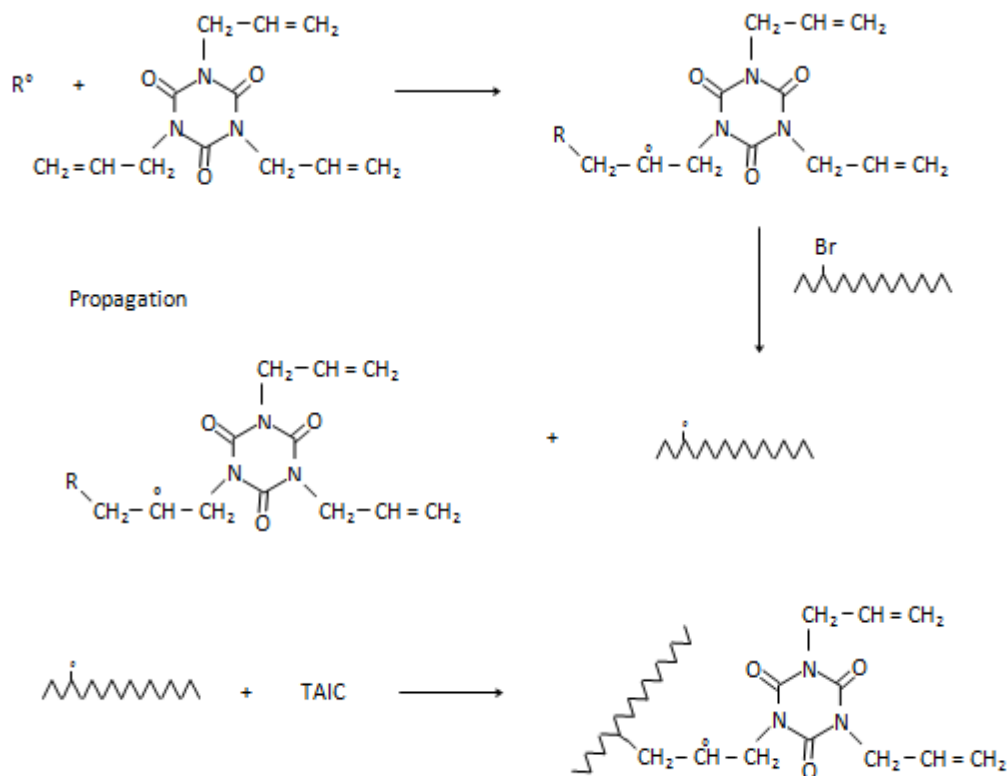


Figure 10. Structure du coagent de réticulation : TAIC.

Le mécanisme de réticulation d'un copolymère à base de VDF, fonctionnalisé par des bromures, en présence de peroxyde et de TAIC a été proposé par Schmiegél. Il est représenté sur la figure qui suit de façon simplifiée. L'amorceur utilisé est le 2,5-bis-(t-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane. Il se décompose majoritairement à 120°C pour donner des radicaux méthyles qui sont représentés sur le schéma par R°.



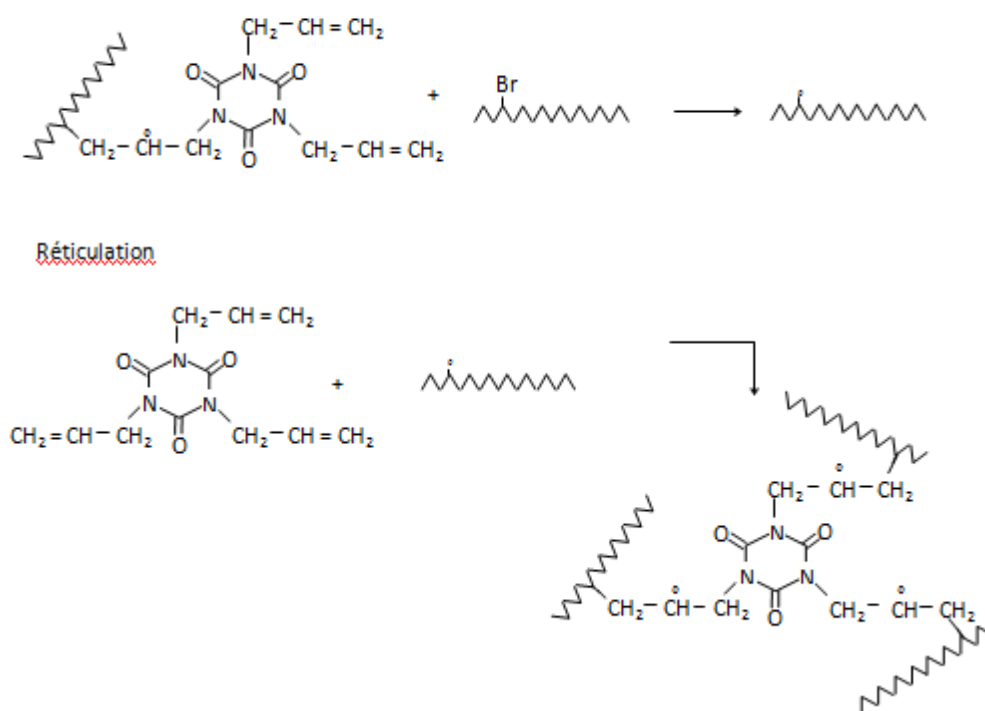


Figure 11. Réticulation d'un polymère à base de VDF en présence de peroxydes et de TAIC.^{108, 121}

De par ces liaisons insaturées, très réactives face à une attaque radicalaire, le TAIC permet de "piéger" les radicaux formés et de lier les chaînes macromoléculaires par des liaisons covalentes. La figure suivante prouve son efficacité pour des taux de peroxyde initiaux relativement faibles. Il permet en effet d'améliorer la réticulation et d'atteindre une fraction de gel de l'ordre de 90 % pour un taux d'amorceur de l'ordre de 1%.

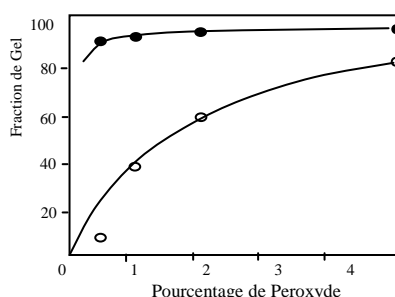


Figure 12. Variation de la fraction de gel en fonction du taux de peroxyde initial d'un p (TFE-alt-P).
O sans coagent, ● avec 3 % de TAIC.^{108, 121}

II.5.4. COMPARAISON DES DIFFERENTES METHODES DE RETICULATION.

Un tableau issu de la revue de Taguet et al.⁹⁵ compare les trois principaux procédés de modification au regard des propriétés mécaniques, résistance chimique et thermo stabilité qui sont autant de propriétés directement fonction de la réticulation.

Tableau 6. Comparaison des trois principaux procédés de réticulation suivant différentes propriétés.⁹⁵

	Bisphénol	Peroxyde	Diamine
Résistance en traction	++	+++	+
Allongement à rupture	+	+++	++
Résistance chimique aux huiles		+	++
Resistance chimique aux acides/bases		+++	--
Dureté	++	++	+++
Resistance en compression	+++	++	+
Thermo stabilité	+	+++	+++

-- : très mauvais ; + : plus ou moins bon ; ++ : bon ; +++ : très bon.

Bien que n'étant que purement qualitatif, le meilleur compromis mis en évidence par ce tableau est sans aucun doute l'utilisation des peroxydes. Un point intéressant provenant de cette technique est l'utilisation d'un coagent réticulant tel que le TAIC qui améliore significativement la densité de réticulation. En parallèle, nous avons pu saisir l'importance de la présence des liaisons insaturées au sein de la matrice. Ce sont en effet des sites sensibles aux attaques nucléophiles ainsi qu'aux radicaux libres. De ce fait, la formation et la gestion de ces sites sont des paramètres à prendre en compte dans le cadre de la réticulation.

III. IMPACT DE L'IRRADIATION SUR LES POLYMERES

L'objectif est ici de donner une vision de l'impact des rayonnements ionisants sur les matériaux polymères et plus particulièrement sur le PVDF et ses principaux copolymères. La littérature qui se réfère à l'utilisation de rayonnement dans le domaine des polymères est abondante.^{76, 137-141} La démarche consiste à définir les principales grandeurs utilisées pour caractériser les rayonnements ionisants puis de passer en revue les différents types de rayonnements et leurs interactions avec la matière. Le comportement sous irradiation du PVDF et de ses principaux copolymères sera ensuite décrit plus en détail afin de dégager les principales perspectives qu'offre ce type de modification.

III.1. TERMINOLOGIE ET PARAMETRES CARACTERISTIQUES DE L'IRRADIATION^{137, 142, 143}

Lorsqu'un matériau est bombardé par des particules énergétiques, une quantité d'énergie est absorbée et est quantifiée par la *dose* reçue. Elle est notée D et est exprimée en Gray (Gy) ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1}$). Il est aussi fréquent de trouver le rad comme autre unité de mesure ($1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$). En parallèle, le *débit de dose* (Gy.s^{-1}) traduit la quantité d'énergie absorbée par unité de temps.

Le *pouvoir d'arrêt électronique* d'un rayonnement traduit la capacité d'un matériau à arrêter une particule incidente. Il représente la quantité d'énergie moyenne dE perdue par particule et par unité de longueur parcourue dx et est défini par :

$$S = -\frac{dE}{dx}$$

Il prend en compte les collisions entre particules incidentes, noyaux de la cible et cortège électronique ainsi que les échanges de charges particules-matériau. L'unité la plus couramment utilisée est le keV.nm^{-1} . Dans le domaine de l'irradiation par des particules chargées, le terme de *transfert d'énergie linéique* (TEL) peut aussi être rencontré et correspond au pouvoir d'arrêt.

Toute source de rayonnement peut être différenciée par le *flux* de particules qu'elle produit. Le flux est le débit direct de la source ; c'est-à-dire le nombre de particules qui peuvent pénétrer le matériau cible par unité de surface et de temps. Il est noté ϕ_p et a pour dimension le $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. L'intégration du flux par rapport au temps nous donne la *fluence* ϕ_t représentant la quantité d'énergie (nb de particules), par unité de surface, envoyée sur le matériau. Son unité est donc le nb de particule par cm^2 . La fluence et le pouvoir d'arrêt permettent la détermination de la dose, en Gy, par la relation suivante :

$$D = \phi_t \cdot \frac{dE}{dx} \cdot 1,602.10^{-10}$$

Pour terminer, le *rendement radiochimique*, ou *radiolytique*, permet la quantification du rendement de formation d'espèces X lors de l'irradiation. Il correspond au nombre de mole d'espèces formées par unité d'énergie absorbée. Il est exprimé en $\mu\text{mol.J}^{-1}$ ou en molécules.eV^{-1} . Outre la formation d'espèces chimiques à proprement parler, le rendement radiolytique s'applique à la formation de tout type de modification au sein du matériau tel que la réticulation ou encore les scissions de chaînes.

III.2. RAYONNEMENTS IONISANTS

Ils sont par définition des rayonnements corpusculaires ou électromagnétiques, susceptibles d'arracher des électrons de la matière. Il est donc nécessaire que l'énergie individuelle des particules soit supérieure à l'énergie minimale des électrons du matériau cible. Leurs propriétés sont essentiellement fonction de leur nature et de leur énergie. Cependant, il est possible de dégager deux grandes familles selon que les particules ionisent la matière de façon directe ou par des processus secondaires.¹⁴³

III.2.1. RAYONNEMENTS DIRECTEMENT IONISANTS

Ils sont de nature corpusculaire et font donc intervenir des particules possédant une masse telle que les particules β (électrons ou positon), ions, électrons accélérés, neutron etc... Toutefois seuls les électrons accélérés présentent, à l'heure actuelle, un intérêt industriel. Les techniques de production de ces entités ionisantes sont abondamment décrites dans la littérature.^{76, 142}

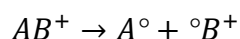
III.2.1.1. ACCELERATEURS D'ELECTRONS (E-BEAM)

Le principe de production d'électrons de haute énergie cinétique est simple. Les électrons sont émis par une cathode portée à haute température à l'intérieur d'une chambre sous vide. Ils sont ensuite accélérés dans un champ électrostatique appliqué entre la cathode et une anode.¹⁴³ L'énergie cinétique acquise par les particules est égale, en eV, à la différence de potentiel en V. Les électrons sortent de l'enceinte sous vide si leur énergie leur permet de traverser une fenêtre constituée d'une feuille de titane de 5 à 25 μm d'épaisseur. A la sortie de l'accélérateur, les électrons sont dirigés à l'aide d'un dispositif électromagnétique qui permet le balayage du faisceau. La largeur de ce balayage peut atteindre 1,5 mètres pour les dispositifs les plus lourds. L'ordre de grandeur des énergies obtenues par les accélérateurs est de quelques keV à quelques MeV. Cependant, étant donné leur charge électrique et leur masse, ils vont être arrêtés par la matière et les champs électromagnétiques environnants. De ce fait, la profondeur maximale de pénétration, bien que dépendant du milieu et de la puissance de l'accélérateur, n'excède pas quelques centimètres. L'électron pénétrant la matière entre en interaction avec les électrons du matériau irradié par répulsion électrostatique. L'ionisation peut se produire suivants trois mécanismes primaires qui sont :

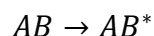
i) l'expulsion d'un électron si l'énergie échangée est supérieure aux énergies de liaison :



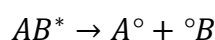
Dans le même temps, la molécule ionisée se décompose en un radical libre et un radical ionique :



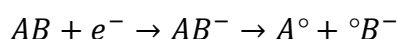
ii) Dans le cas où l'énergie apportée est inférieure à l'énergie de liaison, l'électron change seulement d'orbitale conduisant la molécule dans un état excité.



La relaxation de cette molécule peut se produire selon différents mécanismes et conduire dans certains cas à la formation de radicaux



iii) La capture d'un électron de plus faible énergie conduit aussi à l'ionisation. L'ion résultant peut se dissocier en un radical libre et un radical ionique.⁷⁶



La disponibilité de débits de dose élevés (de 20 à 700 kGy/min) et le faible encombrement lié aux méthodes de protection permettent aux accélérateurs d'électron de pouvoir être installés relativement facilement au sein d'une chaîne industrielle. Cependant, la faible profondeur de pénétration, de quelques centimètres, limite l'irradiation de pièces massives.

III.2.1.2. BOMBARDEMENT D'IONS LOURDS

Généralement connu sous l'acronyme SHI pour Swift Heavy Ions, le bombardement par des ions lourds permet la modification de la matière suivant un schéma quelque peu différent. En effet, s'il est généralement admis que les techniques classiques d'irradiation tel que l'e-beam et les rayons gamma conduisent à une modification homogène des matériaux, le bombardement d'ions présente la spécificité de générer des traces latentes au sein de la matière.¹⁴⁴

Cette particularité provient essentiellement du fait que les particules incidentes possèdent une masse élevée, une charge électrique et une énergie élevée. De ce fait leur interaction, lorsqu'ils pénètrent la matière, est brutale et conduit à des dommages localisés. La perte d'énergie est réalisée suivant deux mécanismes indépendants, à savoir, les interactions ions-noyaux de type collision élastique et les interactions ions-électrons.

Le premier mode de pertes d'énergie se produit pour de faibles énergies, c'est-à-dire inférieures à 100 keV/uma. Les interactions ions-électrons sont des collisions inélastiques, et prédominent pour les fortes énergies ; le dépôt d'énergie qui leur est associé présente une valeur maximale pour un ion incident d'énergie avoisinant le MeV/uma. La pénétration de l'ion dans la matière génère une zone fortement dégradée dont le diamètre n'excède pas 10 nm. Cette zone constitue le cœur de la

trace latente. Un déficit d'atome d'environ 5 % peut être observé. Deux modèles tendent à expliquer ce déficit.¹⁴⁵

Le premier est le modèle des explosions de Coulomb. Lorsque l'ion traverse la matière, il arrache des électrons. La matière se trouve donc localement chargée positivement. Il s'en suit une répulsion électrostatique.

Le second modèle est celui de la pointe thermique. Lors des collisions inélastiques produisant l'excitation des électrons, suffisamment d'énergie est transmise au réseau, par des interactions électrons-phonon, pour permettre une élévation locale de la température immédiatement suivie par une trempe. Il s'en suit la formation d'une zone amorphe.

Dans un second temps, une zone périphérique, dénommée halo subie des modifications. En effet, le passage de l'ion éjecte des électrons secondaires avec suffisamment d'énergie cinétique ainsi que des photons X pour ioniser la matière environnante et générer un profil radial de dégradation. La dose reçue décroît selon une loi en r^{-2} selon que l'on s'éloigne du centre de la trace. Le diamètre total de la trace latente peut ainsi être compris entre 100 et 1000 nm.^{146, 147}

L'irradiation est de ce fait fortement inhomogène. Cependant, une fluence plus élevée peut conduire au recouvrement des traces latentes. La profondeur de pénétration des ions dépend de la nature de la particule ainsi que de son énergie cinétique qui sont des paramètres modulables. On peut néanmoins considérer qu'elle est inférieure au centimètre.

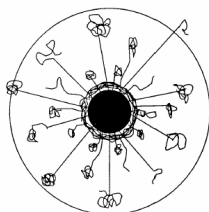


Figure 13. Coupe radiale d'une trace latente mettant en évidence l'ionisation du halo par des particules secondaires.¹⁴⁸

Plusieurs auteurs ont tiré parti de la formation des traces latentes dans une matrice PVDF et ont développé la technologie Ion Track Membrane. Ces zones dégradées peuvent être attaquées de façon sélective par des espèces chimiques agressives et conduire à la formation de pores. Le nombre de pore est contrôlé par la fluence, leur diamètre est modulé par la nature et la concentration de l'espèce chimique ainsi que par la température.¹⁴⁹⁻¹⁵²

Le procédé d'irradiation SHI n'est pas applicable aujourd'hui au secteur de l'industrie. Seuls certains accélérateurs comme le GANIL à Caen en France, le GSI à Darmstadt en Allemagne, LBNL à

Berkeley aux Etats-Unis, le JAERI à Takasaki au Japon sont capables de fournir des ions de haute énergie.

III.2.2. BOMBARDEMENT INDIRECTEMENT IONISANTS

Les rayonnements indirectement ionisants tels que les rayons UV, X et γ , font intervenir des photons dont l'énergie est reliée à leur longueur d'onde par la constante de Planck. Les photons incidents communiquent leurs énergies suivant différents mécanismes.¹⁴²

Pour de faibles valeurs d'énergie, l'effet photoélectrique est prédominant et consiste en l'absorption du photon qui communique son énergie à un électron périphérique. Cet électron ou photoélectron est éjecté du cortège électronique avec une énergie cinétique correspondant à l'énergie du photon incident. (Figure 14.a).

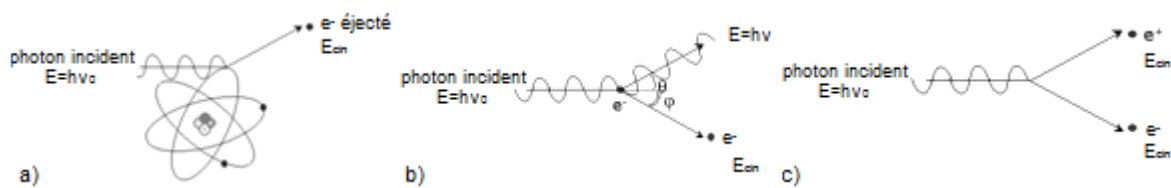


Figure 14. Représentation schématisée de l'effet photoélectrique (a), de l'effet Compton (b), et de la matérialisation (c).¹⁵³

Lorsque les valeurs d'énergie sont intermédiaires (du keV au MeV), l'effet Compton prévaut (Figure 14.b). C'est une collision inélastique. Une partie de l'énergie du photon est cédée à un électron qui est éjecté. Un photon d'énergie plus faible est donc diffusé par le matériau. Cet effet est prédominant dans le cas des polymères qui sont constitués d'atomes dont le numéro atomique est relativement faible.

Lorsque l'énergie est supérieure au MeV, et plus précisément, lorsque l'énergie est supérieure à 1.022 MeV, la matérialisation d'une paire électron-trou est possible (Figure 14.c). En effet, les champs électriques intenses qui entourent les noyaux permettent la transformation d'énergie en masse par la production de négaton et de positon, d'énergie respective 511 keV. Ces deux particules perdent leur énergie par ionisation du milieu comme vu précédemment.¹⁵³

III.2.2.1. Rayonnements UV ⁷⁶

Ces ondes électromagnétiques possèdent une gamme de longueurs d'onde qui s'étend de 40 à 400 nm. On distingue cependant plusieurs régions. Les VUV pour Vacuum UV couvre le domaine de longueur d'onde de 40 à 200 nm. Ils sont fortement absorbés par l'atmosphère et par le quartz qui est utilisé pour la fabrication de lampe UV. De ce fait, leur utilisation de façon industrielle n'est pas appropriée. Les autres régions sont plus communes, UV-C de 200 à 280 nm, UV-B de 280 à 315 nm et UV-A de 315 à 400 nm.

Les UV sont produits par l'excitation d'un gaz de mercure qui forme un plasma à une température avoisinant les 6000 K. Les relaxations des atomes excités génèrent des photons UV.

Dans les applications industrielles, les photons utilisés ont une énergie comprise entre 2.2 et 7.0 eV. Les lampes à mercure produisent un spectre polychromatique qui présente des longueurs d'onde pour lesquelles l'émission est de plus grande intensité (254 et 185 nm pour les lampes classiques). Un développement plus récent, les lampes à excimers (excited dimers) permettent d'obtenir des faisceaux monochromatiques de hautes émissions (172, 222 et 308 nm). Elles permettent de ce fait une certaine sélectivité de la photoexcitation.⁷⁶

La modification intrinsèque des polymères fluorés par le rayonnement UV n'est pas abondante dans la littérature scientifique. Ceci s'explique par le fait que les polymères fluorés présentent une bonne résistance à ce type de radiation. En revanche les procédés d'amorçage de polymérisation par les UV font l'objet de nombreuses recherches qui peuvent être bénéfiques dans le cadre de la modification du PVDF.

III.2.2.2. Rayonnement X

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence dont la longueur d'onde est comprise approximativement entre 5 picomètres et 10 nanomètres. Ces valeurs, proche de l'échelle atomique, permettent de sonder la structure et l'organisation de la matière. L'énergie de ces photons s'étend de quelques eV, à plusieurs dizaines de MeV.¹⁵⁴

Ils sont obtenus par excitation d'un atome bombardé soit par des particules chargées (protons ou électrons) ou encore par des photons dont l'énergie est supérieure à celle du rayon produit. Les électrons des couches internes sont excités et leur relaxation peut produire des rayons X (règle de sélection des transitions). La méthode de production la plus classique utilise les tubes à rayon X qui sont constitués d'une anticathode et d'une cathode à l'intérieur d'un tube sous vide. Des électrons sont accélérés par une différence de potentiel de plusieurs milliers d'eV et bombardent une anticathode (cible). Les électrons, lorsqu'ils pénètrent la matière sont freinés par les atomes. Ils sont

déviés par les forces d'attraction Coulombienne du noyau. Ils provoquent un rayonnement de freinage plus connu sous le terme Bremsstrahlung dont une partie du spectre d'émission se trouve dans le domaine des rayons X. Ces rayons X excitent les atomes de la cible, et ceux-ci réémettent un rayonnement X caractéristique du phénomène de fluorescence X. Une méthode plus récente pour produire des rayons X est le rayonnement synchrotron qui utilise le principe du freinage. Des particules chargées sont accélérées selon une trajectoire circulaire. Ce déplacement non uniforme engendre un rayonnement électromagnétique.

Les générateurs de rayon X de haute énergie sont adaptés pour le traitement des matériaux massiques. Les effets physiques et chimiques basiques de ces rayons X sont essentiellement les mêmes que ceux obtenus avec les rayons γ ou les électrons accélérés. Le débit de dose est intermédiaire à ces deux techniques, cependant, la qualité de pénétration de ces rayons permet d'irradier des matériaux denses avec une répartition de dose d'uniformité acceptable. A l'inverse des sources de rayonnement gamma, les générateurs de RX peuvent être mis hors tension lorsque la production ou des opérations de maintenance le nécessitent. Ces particularités font des générateurs de rayon X, un concurrent de choix aux sources gamma.¹⁵⁵

Ce type de rayonnement est néanmoins peu utilisé pour la modification des matrices polymères à base de PVDF. Seuls, quelques articles traitent de l'impact des rayons X lorsqu'ils sont utilisés comme support d'analyse.¹⁵⁶

III.2.2.3. RAYONNEMENT GAMMA

Ils correspondent à une gamme d'énergie du rayonnement électromagnétique supérieure à 100 keV. Ces photons peuvent être produits par désintégration nucléaire, ou d'autre processus nucléaires ou subatomiques comme l'annihilation de paires positon-négaton.¹⁴³

L'énergie du photon est directement reliée à la désintégration nucléaire dont il provient. En effet, les radionucléides utilisés comme source de rayonnement ont leur propre spectre d'émission. On rencontre ainsi les émetteurs gamma monoénergétiques tels que le ^{137}Cs (661,7 keV), les émetteurs bi-énergétiques tel que le ^{60}Co (1173,2 et 1332,5 keV) ou les émetteurs "multigamma" ^{133}Ba ou le ^{152}Eu . Chaque source est caractérisée par son activité ou par son flux d'émission. Ce sont des rayons plus pénétrants que les particules chargées telles que les électrons ou les ions. Leur capacité ionisante est moindre, mais ils nécessitent une structure et un blindage adapté pour s'en protéger. Ils interagissent avec la matière suivant les mécanismes précédemment énumérés. Les sources gamma, de par leur nature, ne nécessitent aucune source d'énergie pour l'obtention des particules ionisantes.

Le processus de désintégration est naturel et de ce fait l'activité de la source décroît avec le temps et ceci de façon exponentielle.

D'autres procédés d'ionisation peuvent être utilisés, ils sont cependant moins répandus. L'utilisation de particules β a été référencée.⁹⁵ D'autre part, les plasmas ont aussi pu être utilisés avec succès pour la modification de surface de membrane à base de PVDF.^{45, 46, 157}

Tableau 7. Comparaison des techniques d'irradiation courantes.

Nature du Rayonnement	Profondeur de pénétration	Ordre de grandeur Débits de dose	Irradiation
Ions Lourds	Inférieure au cm	Elevé	Inhomogène pour faible dose
Electrons	Quelques cm	Centaine kGy/min	Homogène
Rayons γ	~ m	kGy/h	Homogène
Rayons X	~ m	kGy/h	Homogène
Rayons UV	Faible (~ surface)	Faible	Homogène

Le tableau ci-dessus rappelle les principales différences entre les technologies d'irradiation que l'on peut rencontrer. Il met en évidence que les rayons X et γ sont particulièrement bien adaptés pour l'ionisation d'objets volumiques en raison de leur fort pouvoir de pénétration. Il existe en revanche un compromis entre profondeur de pénétration et débit de dose. Pour atteindre une dose élevée, un temps d'irradiation important est requis. La source, mise à disposition par la société IONISOS, partenaire du projet, est une source au Cobalt bi-émettrice permettant un débit de dose maximal d'environ 1 kGy/h.

III.3. RADIOLYSE DES POLYMERES BASE PVDF

En général, les effets d'une exposition des polymères aux radiations de hautes énergies conduisent à plusieurs changements modifiant leurs propriétés. Bien que les recherches ont été entreprises depuis 1962,¹⁵⁸ c'est en 1965 que Yoshida et al.¹⁵⁹, et Wall et al.¹⁶⁰ commencent à s'intéresser au comportement des polymères à base de PVDF lorsqu'ils sont soumis aux rayonnement ionisants, et plus particulièrement à leur capacité à réticuler. Dès lors, la littérature décrit plus ou moins bien les types de changements occasionnés suivant la nature des polymères et du rayonnement mis en jeu. Les variations de comportement de la matrice sont une conséquence directe :

- Du transfert d'énergie linéique d'une particule énergétique à une molécule suivi par la rupture d'une liaison covalente conduisant à la formation d'espèces radicalaires.

- De la recombinaison de radicaux aboutissant à la formation de points de réticulation, où à l'assemblage de bouts de chaîne, ou encore à de la dismutation.
- De la formation de petites molécules issues des coupures de chaîne ou d'autres procédés d'élimination.

Toutes ces réactions conduisent à des modifications structurales des chaînes macromoléculaires et de ce fait à une variation des propriétés macroscopiques de l'ensemble du matériau. Ces réactions se produisent de manière compétitive. Il est donc utile de pouvoir connaître et séparer leurs impacts respectifs afin d'en privilégier les effets.

III.3.1. EVOLUTION STRUCTURALE DES CHAINES MACROMOLECULAIRES

Les évolutions structurales issues de l'irradiation sont exprimées de façon standard selon les facteurs G. Les facteurs les plus communément étudiés sont les rendements de réticulation G(X), de scission G(S) ou G(D) et de formation d'entités gazeuses G(Gas).

Les différents modèles permettant le calcul théorique de ces rendements sont basés sur des hypothèses de départ telles que la linéarité des chaînes macromoléculaires, l'équiprobabilité de rupture de chaque motif répétitif, une masse molaire moyenne suffisamment élevée et un nombre de scission de chaîne très inférieure au nombre de motifs élémentaires.¹³⁷

Les rendements de scission G(S) et de réticulation G(X) ont ainsi pu être exprimés par Saito¹⁶¹ selon les relations suivantes :

$$G(S) = \frac{100 \cdot N_A \cdot y}{D} \quad ; \quad G(X) = \frac{100 \cdot N_A \cdot x}{D}$$

Avec N_A le nombre d'Avogadro, D la dose en MRad, y et x les nombres de scissions de chaîne et de point de réticulation respectivement, exprimé en mole.kg⁻¹. Les valeurs de G sont exprimées ici en nombre d'événements pour 100 eV.

Les hypothèses permettant d'aboutir à cette relation sont une réticulation aléatoire, l'équiprobabilité de réticulation de chaque motif quelle que soit sa position dans la chaîne macromoléculaire, le nombre de point de réticulation qui doit être suffisamment faible face au degré de polymérisation moyen, et une longueur des ponts entre chaînes négligeable.

Lorsque la réticulation et la scission de chaîne se produisent simultanément, il est admis que ces processus sont indépendants. Les équations précédentes permettent surtout de pouvoir déterminer les nombres de réticulation x ou de scission y par unité de masse de polymère.

Par ailleurs, les rendements $G(X)$ et $G(S)$ peuvent être déterminés par une approche expérimentale en utilisant l'équation de Charlesby-Pinner. Cette équation est basée sur une distribution initiale des masses molaires aléatoires et est en relation avec la fraction soluble s . Des tests de gonflements doivent donc être réalisés afin de mesurer s . L'expression de cette équation est la suivante :

$$s + \sqrt{s} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 \cdot u_1 \cdot D}$$

p_0 et q_0 représentent respectivement les probabilités de scission et de réticulation par unité monomère et par unité de dose, u_1 le degré moyen de polymérisation en nombre et D la dose en MRad. (1 MRad = 10 kGy). Cette équation peut aussi être reliée à la masse molaire initiale du polymère :

$$s + \sqrt{s} = \frac{G(S)}{2 \cdot G(X)} + \frac{9.6 \cdot 10^5}{2 \cdot G(X) \cdot M_n^0 \cdot D}$$

Le tracé de $s + \sqrt{s}$ en fonction de $1/D$ doit donner une droite tant que la distribution des masses molaires est aléatoire, c'est-à-dire $M_w/M_n < 2$. Par extrapolation, l'origine nous donne le rapport p_0/q_0 tandis que la pente nous donne accès à q_0 .

Une autre équation issue de cette théorie fait intervenir la dose au point de gel D_g c'est-à-dire la dose nécessaire pour gélifier le polymère irradié.¹³⁷

$$s + \sqrt{s} = \frac{G(S)}{2 \cdot G(X)} + \left(2 - \frac{G(S)}{2 \cdot G(X)}\right) \left(\frac{D_g}{D}\right)$$

D'autres méthodes permettent le calcul des rendements de scission et de réticulation. Ainsi, $G(S)$ peut être déterminé à partir de l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre :¹⁶²

$$\frac{1}{M_n} = \frac{1}{M_n^0} + 1.04 \cdot 10^7 \cdot G(S) \cdot D$$

De la même façon, $G(X)$ est accessible par :¹³⁹

$$G(X) = \frac{0.48 \cdot 10^6}{M_w \cdot D_g}$$

III.3.2. COMPORTEMENT DU PVDF SOUS IRRADIATION

L'acte primaire de l'interaction polymère/rayonnement peut être ramené à la rupture homolytique d'une liaison latérale, ou du squelette carboné, conduisant à la formation d'un macroradical. L'impact de l'irradiation sur les polymères fluorés a fait l'objet de nombreuses études visant à décrire les mécanismes généraux de dégradation, l'influence et la compréhension de différents paramètres, et l'évolution des propriétés du matériau.

III.3.2.1. MECANISMES GENERAUX

Selon des considérations purement énergétiques, chacune des liaisons présentes dans les polymères à base de PVDF, peut être ionisée lorsque le matériau est irradié par un rayonnement ionisant. En effet, les énergies des liaisons C-F, C-H, et C-C sont respectivement de 4.42, 4.28 et 3.44 eV et sont très faibles face aux keV des photons γ ou aux électrons accélérés.¹¹⁶ L'impact du rayonnement se traduit donc par une rupture aléatoire des liaisons qui conduit à la formation d'espèces radicalaires.¹⁶³

Depuis 1973, Makuuchi et al.^{48, 113, 164, 165} ont proposé plusieurs mécanismes réactionnels caractéristiques de l'irradiation du PVDF faisant intervenir les radicaux suivants :

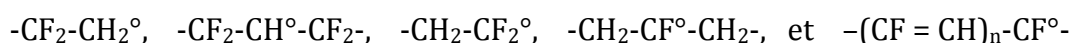


Figure 15. Nature des radicaux formés dans un PVDF irradié.⁴⁸

La première réaction proposée est une coupure homolytique des liaisons C-F et C-H.



Figure 16. Mécanisme de formation des radicaux de chaîne par irradiation gamma.

Elle aboutit à la formation de radicaux de chaîne et des radicaux atomiques F^\bullet et H^\bullet qui leur sont associés. Le cas d'une rupture homolytique d'une liaison carbone-carbone conduit à la scission de la chaîne, responsable de la formation de deux radicaux terminaux.

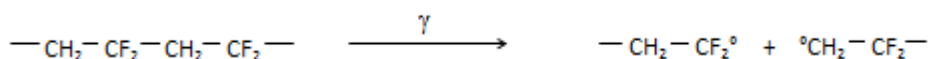


Figure 17. Formation de radicaux de bout de chaîne par scission du squelette carboné.

Les espèces radicalaires formées peuvent réagir entre elles pour donner des points de réticulation tel que :

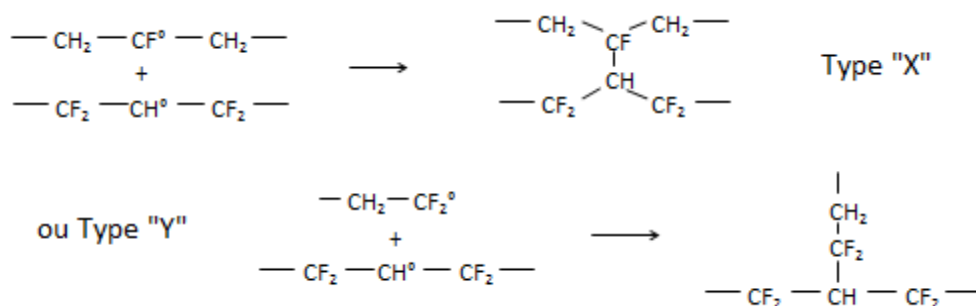


Figure 18. Formation de points de réticulation par réaction des radicaux.

Les branchements sont équivalents à un point tétrafonctionnel dans le cas de la combinaison de deux radicaux de chaîne ou trifonctionnel s'il met en jeu un radical de chaîne et un radical en bout de chaîne. Cette réaction est antagoniste à la réaction de scission.

Les radicaux en bout de chaînes peuvent se réarranger suivant différents mécanismes pour donner des structures stables. Ils peuvent se combiner deux à deux pour reconstituer la chaîne macromoléculaire, ou bien former des structures insaturées :

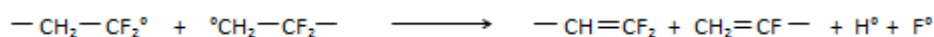


Figure 19. Formation de structures insaturées en bout de chaîne. ¹³⁶

Un autre mécanisme de formation de structure insaturée se produit. Dans un premier temps, le rayonnement ionisant génère un radical de chaîne. Le radical F^\bullet libéré est très réactif et peut arracher un hydrogène en position bêta pour former une molécule d'acide fluorhydrique. Les deux radicaux positionnés sur deux carbones adjacents se recombinent pour donner une liaison π . La formation de structures insaturées successives repose sur le fait que le fluor situé en bêta d'une double liaison devient plus labile. Son élimination est de ce fait privilégiée.

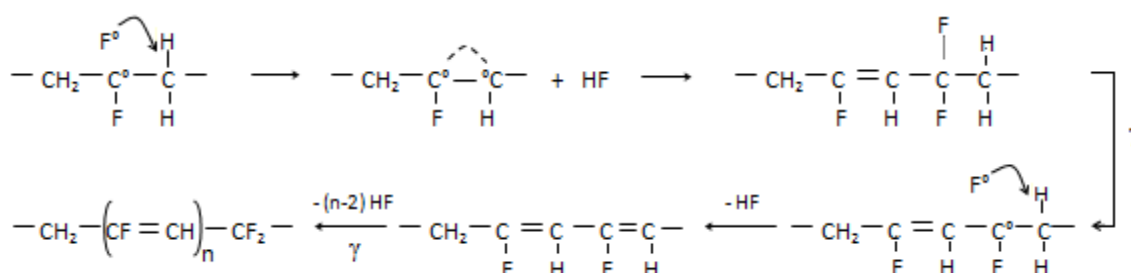


Figure 20. Formation des structures insaturées de degrés de conjugaison élevée. Inspiré de 48, 112, 164

Ces structures insaturées de degré de conjugaison élevé sont formées préférentiellement aux fortes doses.¹⁶⁶ De par leur nature, elles peuvent être réactives face aux attaques radicalaires ou pour une réaction d'addition. Elles peuvent donc être assimilées, dans certaines conditions, à des points d'ancrage potentiels.

La condensation de molécule d'acide fluorhydrique est reconnue comme étant la force motrice de la formation des polyènes. Cette réaction est en effet thermodynamiquement favorisée. Elle va conduire, comme nous l'avons vu dans le cadre de la dégradation, à la coloration du PVDF. Des molécules d'H₂ peuvent aussi se former par combinaison de radicaux H° mais le rendement de formation de dihydrogène est faible. La formation de F₂ ou la fluoration du PVDF sont quant à elles thermodynamiquement défavorables.¹¹⁴

Enfin, le radical peut être conservé comme une espèce stable au sein de la matrice polymère dans une atmosphère inerte. Plusieurs auteurs ont en effet constaté la conservation de radicaux sur des périodes de plusieurs semaines à plusieurs mois.¹³⁷

L'évolution des propriétés du matériau irradié est donc conditionnée par son aptitude à suivre préférentiellement un mécanisme de réticulation ou de scission de chaîne. L'expression des rapports des rendements de scission et de réticulation est de ce fait un facteur de choix pour qualifier l'impact de la radiolyse dans des conditions données.

III.3.2.2. INFLUENCE DES CONDITIONS D'IRRADIATION

III.3.2.2.1. EFFET DE L'OXYGÈNE

Un des effets prédominants de la radiolyse des matériaux polymères est l'atmosphère d'irradiation. Comme il l'a été mentionné dans la section précédente, le processus d'irradiation engendre des espèces radicalaires. Plusieurs réactions compétitives peuvent se produire et dépendent de la stabilité relative de ces espèces.

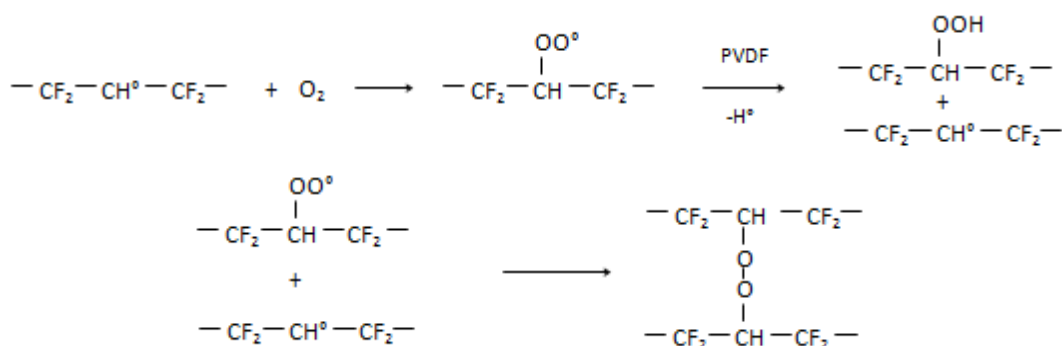


Figure 21. Réaction de l'oxygène sur les radicaux alkyles et formation de peroxyde et hydroperoxyde.¹³⁶

En présence d'oxygène, dissous dans la matrice, ou introduit par diffusion, un mécanisme entre en compétition avec les mécanismes précédemment cités. O_2 peut réagir spontanément avec les radicaux alkyles pour former des structures peroxyde ou hydroperoxyde (Figure 21).^{136, 167}

Ces fonctions métastables sont activables par la température. Dès lors, le potentiel de ces fonctions se traduit par la possibilité de piéger une entité réactive et de la libérer à un instant voulu pour amorcer de nouvelles réactions telles que du greffage.¹⁶⁷ Néanmoins, la présence d'oxygène conduit à une augmentation du nombre de scission de chaîne et à la dégradation du polymère.^{137, 163} Le rendement de formation d'acide fluorhydrique est aussi augmenté.⁴⁸ Adem et al.¹⁶⁸ ont mis en évidence par spectroscopie infra rouge, la présence de fonctions hydroperoxyde (3304 cm^{-1}), de fonctions hydroxyle (3800 à 2400 cm^{-1}), et de fonctions carbonyle, (1741 cm^{-1}). Suwa et al.¹⁶⁹ ont aussi démontré qu'une irradiation sous air avait une influence sur les cristaux. Le taux de cristallinité ainsi que la température de fusion sont peu affectés par le type d'atmosphère mais les thermogrammes montrent une fusion multimodale. La présence de ces fonctions n'est pas souhaitable dans le domaine de l'électrochimie car elles sont des points de fragilisation et peuvent modifier le domaine de polarisation.⁸

III.3.2.2.2. EFFET DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE

Il est maintenant bien connu que les hydrofluoropolymères comme le PVDF, subissent, lors d'une irradiation ou d'une dégradation thermique une élimination d'acide fluorhydrique conduisant à la formation d'insaturations. Makuuchi et al.¹¹³ ont étudié les interactions entre la formation d'HF et la réticulation du PVDF par des rayons γ .

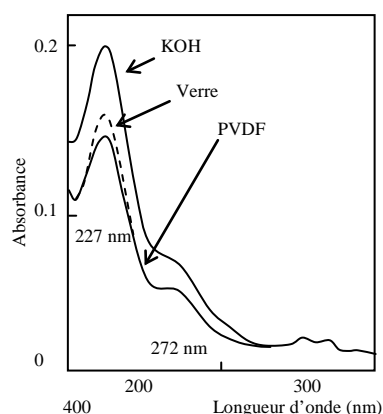


Figure 22. Evolution de l'absorbance UV du PVDF irradié à 160 kGy en fonction de la quantité de HF.¹¹³

Les auteurs démontrent via des mesures de fraction soluble et d'absorbance UV, que la présence d'acide fluorhydrique diminue le taux de réticulation et le taux de formation d'insaturations. L'hypothèse émise est que l'acide fluorhydrique libéré peut réagir avec les radicaux conduisant à la formation d'espèces stables suivant le mécanisme suivant :

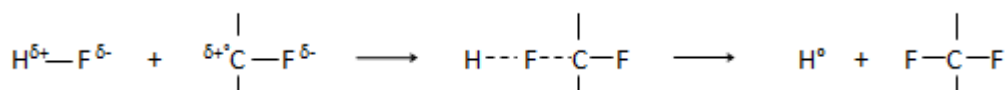


Figure 23. Réaction des molécules d'acide fluorhydrique sur les radicaux de chaîne.¹¹³

Cette réaction consomme les radicaux macromoléculaires diminuant donc le rendement de réticulation $G(X)$ ainsi que le taux de formation des polyènes. Ainsi, la fraction de gel peut être augmentée en piégeant les molécules d'HF libérées lors de l'irradiation avec par exemple, de l'hydroxyde de potassium KOH. La quantité d'HF formé lors de l'irradiation peut être déterminée par dosage¹¹³ ou par des méthodes indirectes comme la détermination des rapports molaires F/C par des techniques telles que l'XPS ou l'ESCA.^{170, 171}

III.3.2.2.3. EFFET DE LA TEMPERATURE

Dans le cas des polymères, la mobilité des chaînes est intimement liée à la température et au type de phase étudiée (amorphe vs cristalline). En règle générale, une augmentation de la température augmente la mobilité des chaînes et donc des radicaux. Pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse, le nombre de radicaux stable augmente. Ces radicaux sont piégés dans la phase amorphe et la réticulation est réduite en raison de la faible mobilité des chaînes. En revanche, le phénomène de scission est renforcé.¹³⁷ Rosenberg et al.¹⁶³ notent que la recombinaison et la migration des radicaux à température ambiante, c'est-à-dire au dessus de la T_g pour le PVDF, est peu favorisée, mais que l'état caoutchoutique favorise la réticulation. De plus, Nasef et al.¹³⁶ rapportent que la réticulation se produit au sein de la phase amorphe et à l'interface des zones cristallines, là où les chaînes ont précisément une certaine mobilité. L'augmentation de la mobilité moléculaire permettant une plus grande réactivité des radicaux est une théorie séduisante. Makuuchi et al. avaient déjà exploité ce paramètre.¹⁶⁴ Ils ont en effet montré (Figure 24) que la fraction de gel augmentait avec la température d'irradiation pour une même dose. Leurs résultats ont été corrélés à la mesure de la fraction des chaînes mobiles du polymère qui augmente proportionnellement avec la température avec une rupture de pente aux alentours de 50°C.

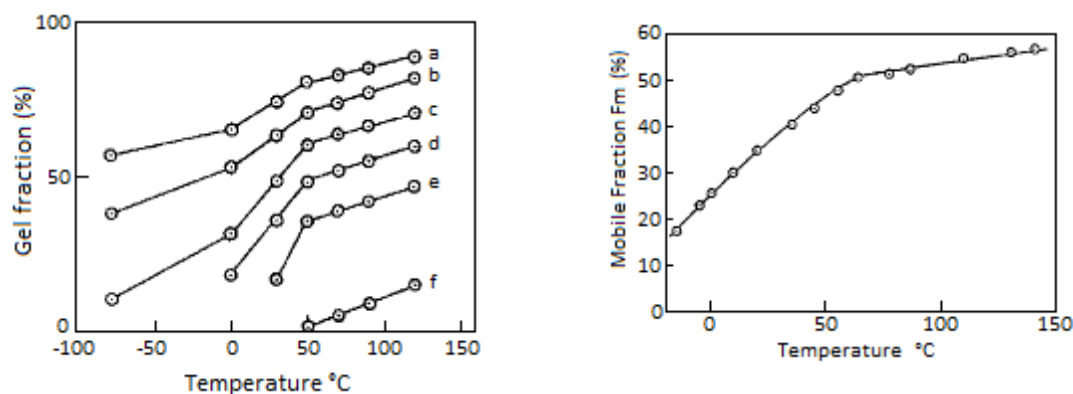


Figure 24. Evolution de la fraction de gel en fonction de la température d'irradiation et de la dose (à gauche) a : 48, b : 29, c : 19, d : 15, e : 11 et f : 9 kGy. Evolution de la fraction mobile du polymère en fonction de la température - déterminée par RMN. ¹⁶⁴

De plus, Lyons ¹¹⁶ a suggéré que la réactivité des radicaux est reliée à une température critique différente de la température de transition vitreuse. Cette température serait plutôt en relation avec la mobilité des chaînes situées à l'interface des cristallites et de la phase amorphe. Ce postulat est plutôt en bon accord avec les résultats de Makuuchi et al. puisque dans le cas du PVDF, une transition est observable en rhéologie aux alentours de 75 °C. Cette transition est reliée à des mouvements internes aux cristaux et à des mouvements en surface des lamelles qui s'apparentent à une préfusion. ^{80, 172}

La phase cristalline est quant à elle, peu sujette à la réticulation. Les segments moléculaires sont figés et les radicaux formés à l'intérieur de ces domaines ne peuvent se mouvoir pour réagir avec les radicaux de chaîne. Les dégâts dans la phase cristalline sont ainsi limités par les recombinaisons favorisées par l'effet "cage". (Les deux radicaux formés lors de la rupture d'une liaison se recombinent ensemble).¹³² Le type de phase cristalline ne semble pas avoir d'influence sur le comportement des PVDF sous irradiation.¹⁷³

L'irradiation d'un polymère totalement fondu permet d'obtenir une mobilité de chaîne élevée et homogène et facilite donc la recombinaison des radicaux.^{118, 174} Cependant, le polymère perd dans ce cas son intégrité physique.

III.3.2.2.4. INFLUENCE DE LA DOSE D'IRRADIATION

Précédemment, nous avons présenté la formation de radicaux directement issus des interactions d'une particule ionisante sur les chaînes macromoléculaires. Une particule, suivant sa nature, son énergie et suivant la composition du matériau cible, possède une probabilité d'ionisation qui lui est propre. Ainsi, les interactions particule-matière augmentent proportionnellement avec la

dose reçue. Cependant, des auteurs, dans le cadre d'études de greffage amorcé par des radicaux issus d'un processus d'ionisation, ont relevé une concentration maximale en espèce radicalaire.^{171, 175}

Ce phénomène est lié à la distance entre les radicaux. En effet, pour de faibles doses, la concentration radicalaire augmente linéairement avec la dose. Les radicaux sont générés dans la matière de façon aléatoire. Si l'on considère que la mobilité des chaînes ne varie pas pendant l'irradiation, les radicaux peuvent se mouvoir dans un volume donné au cours d'un temps donné. Lorsque deux volumes s'interpénètrent, les radicaux peuvent se recombiner.¹⁷⁶ La concentration maximale en radicaux est donc atteinte lorsque la proximité de ces derniers leur permet d'interagir. Il y a de ce fait compétition entre génération et recombinaison.

En outre, comme il a été précisé, la mobilité macromoléculaire conditionne l'évolution du polymère irradié. Elle intervient au niveau de la réactivité des radicaux mais est aussi modifiée par l'évolution de la matrice (scission et réticulation).

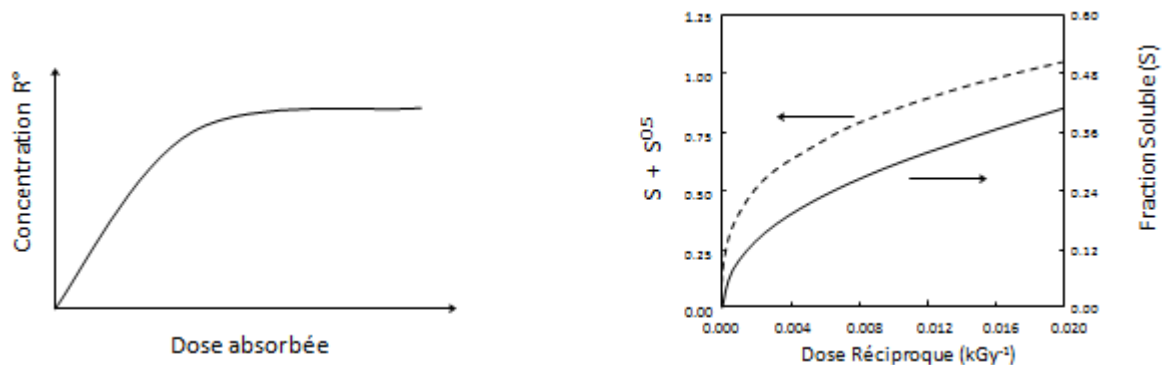


Figure 25. Evolution de la concentration en radicaux en fonction de la dose d'irradiation à gauche. A droite, évolution de la fraction soluble S d'un PVDF en fonction de la dose réciproque.¹¹⁶

La concentration en radicaux atteint un palier alors que les phénomènes de réticulation et de scission continuent de se produire. La diminution de la solubilité associée traduit une augmentation du taux de réticulation. Les Figures 24 et 26 montrent aussi l'influence de la dose avec une fraction de gel qui augmente avec la dose.

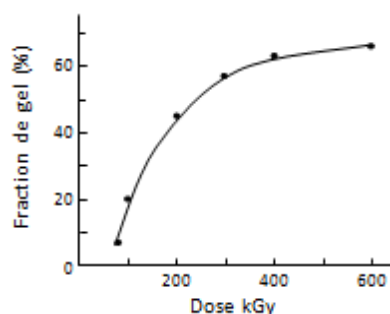


Figure 26. Evolution de la fraction de gel en fonction de la dose. Rayon Gamma sous vide.¹⁷⁷

La courbe augmente rapidement entre 0 et 200 kGy, puis tend à se stabiliser, jusqu'à atteindre une fraction de gel d'environ 70% pour une dose de 600 kGy. Ces résultats sont globalement en bon accord avec ceux de Sands et al.¹⁷⁸ qui annoncent une fraction de gel de 98 % pour une dose de 1000 kGy.

Les impacts de la dose sur le rapport scission-réticulation sont finalement peu connus. Aymes-Chodur et al.¹⁷⁹ rapportent que la part de scission de chaînes est insignifiante lorsque la dose est inférieure à 10 kGy. La réticulation semble être le processus prédominant lorsque de fortes doses sont atteintes (>1500 kGy sous e-beam).¹⁶⁸ De plus, la fraction soluble devient nulle lorsque la dose tend vers l'infini.¹¹⁶ Or les rapports $G(S)/G(X)$ sont précisément déterminés par extrapolation aux fortes doses à partir des courbes de Charlesby-Pinner. Suivant la gamme de dose étudiée, le tracé de $(s + s^{1/2})$ en fonction de $1/D$ ne s'apparente pas à une droite (Figure 25) et pourrait expliquer certaines divergences des rendements $G(S)$ et $G(X)$ entre auteurs comme on peut le voir dans différentes revues.^{116, 118} Lyons insiste d'ailleurs beaucoup sur les hypothèses à respecter pour l'utilisation de la loi de Charlesby-Pinner.¹¹⁶ La dose requise pour observer la formation d'un gel peut elle aussi varier suivant les auteurs et les conditions d'irradiation. Elle est comprise entre 9 et 36 kGy^{95, 117, 118, 164}

III.3.2.3. INFLUENCE DE LA STRUCTURE DU POLYMERE

L'effet de structure est plus ou moins clair selon les auteurs ; en effet, pour un même polymère les résultats peuvent diverger et même se contredire. D'autre part le changement de composition a des effets sur plusieurs caractéristiques comme la mobilité des chaînes, le taux de cristallinité, les températures de fusion et de transition.

Rosenberg et al.¹⁶³ ont étudié l'influence du rapport H/F présent dans plusieurs fluoropolymères sur leur tendance à réticuler ou à subir préférentiellement des phénomènes de scission. Ils ont établi que le nombre de point de réticulation par unité de dose diminue avec le rapport H/F. Le classement proposé est le suivant :

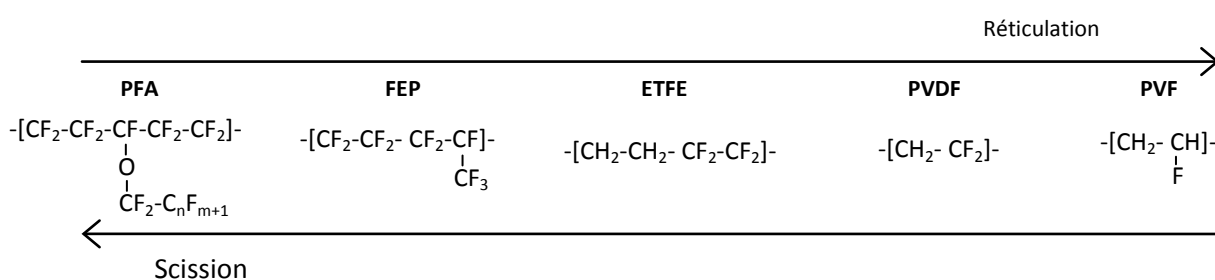


Figure 27. Classement de la capacité d'un fluoropolymère à réticuler.¹⁶³

Leur remarque fut que la présence d'atomes d'hydrogène facilite la formation de radicaux conduisant à des ponts de réticulation. De plus, la libération d'HF, à travers la formation de structures insaturées, facilite la formation d'un réseau. La différence de comportement entre le PVDF et le copolymère Ethylène-TétraFluoroEthylene (ETFE) est imputée à une plus faible réactivité des radicaux formés dans l'ETFE. Le classement a ensuite été enrichi par Lyons. (Tableau 8)

Tableau 8. Influence du rapport H/F sur les capacités des fluoropolymères à réticuler sous irradiation.¹¹⁶

Réticulation	PTrFE > PVF > p(VDF-co-HFP) > PVDF > p(VDF-co-CTFE) >> ETFE ~ ECTFE >> FEP							
H/F	1 : 3	3 : 1	~2 : 3	1 : 1	2 : 3	1 : 1	4 : 3	0 : 1

Il montre que le critère H/F est insuffisant et qu'il est nécessaire d'impliquer d'autres paramètres tels la T_g et le taux de cristallinité. Dargaville et al.¹³² ont d'ailleurs montré que la capacité à réticuler sous rayonnement d'un polymère fluoré composé de (C, F et H) était inversement proportionnelle au taux de cristallinité. Néanmoins, la présence de chlore au sein de la chaîne conduit à des rendements de scission plus élevés et notamment dans le cas du p(VDF-co-CTFE).^{116, 118, 163} Les raisons expliquées par Florin puis reprises par Dargaville et Hill reposent sur le fait que le comonomère CTFE ne comporte pas d'atome d'hydrogène, et que l'atome de chlore à fort encombrement stérique limite la recombinaison du radical formé sur le comonomère.^{132, 180, 181}

Le tableau ci-dessous compare les rendements de réticulation et de scission obtenus sous atmosphère inerte par différents auteurs sur le PVDF et ses deux copolymères.

Tableau 9. Rendement de réticulation et de scission du PVDF et de ses copolymères

Polymère	G(X)	G(S)	G(S)/G(X)	Remarques
PVDF ¹⁵⁹	1.0	0.3	0.3	(γ)
PVDF ¹⁸²	0.78	0.37	0.47	Solef 1010 (e-beam)
PVDF ¹¹³	0.46-0.55	0.38-0.63	0.87-1.21	KF, 20°C (γ)
PVDF ¹¹²	0.7-0.9	0.57-0.85	0.81-1.03	KF-Kynar, 61°C (γ)
p(VDF-co-HFP) ¹⁵⁹	1.7	1.3	0.76	Viton A (γ)
P(VDF-co-HFP) ¹⁸²	1.5	0.58	0.39	Solef 11010 6% HFP (e-beam)
P(VDF-co-HFP) ¹⁵⁹	3.4	1.3	0.4	(γ)
P(VDF-co-CTFE) ¹⁵⁹	0.9	1.4	1.56	Kel-F 3700 (γ)

Bien que les résultats présentent une certaine dispersion et qu'il soit difficile de définir des lois de comportement, le tableau met en évidence la position particulière occupée par le PVDF sur l'échelle du classement de la Réticulation/Scission entre le copolymère p(VDF-co-HFP) qui présente une meilleure capacité à réticuler et le copolymère p(VDF-co-CTFE) pour lequel le phénomène de scission est plus important.

III.3.2.4. EFFET DE L'IRRADIATION SUR LES PROPRIETES THERMO-MECANQUES

L'impact des rayonnements ionisants sur les propriétés du PVDF a été étudié par de nombreux auteurs.^{116, 136, 163, 167, 168} L'utilisation de la technologie d'ionisation vise généralement à augmenter les propriétés mécaniques, la tenue à la solvation, ainsi que les propriétés thermiques.

III.3.2.4.1. EVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES

Les propriétés mécaniques les plus étudiées sont les propriétés obtenues par des tests de traction uniaxiale. Ces tests permettent d'appréhender le comportement du matériau en se basant sur différents paramètres tels que le module d'élasticité, la contrainte au seuil d'écoulement et à rupture ainsi que les déformations associées et le travail nécessaire à rompre le matériau. Les propriétés mécaniques du PVDF irradié sont décrites pour une exposition aux fortes doses (jusqu'à 1200 kGy). Le PVDF est dans ce cas irradié par des électrons sous air.¹³⁶ Des tests similaires ont été reproduits pour une irradiation par des rayons γ sous atmosphère inerte jusqu'à 15 kGy¹⁸³, 200 kGy¹⁶³, 1000 kGy¹³² et aussi sous air jusqu'à 100 kGy.¹⁶⁷

Dans le cadre d'irradiation par des photons γ sous atmosphère inerte, Rosenberg et al. présentent l'évolution du module et de l'élongation à rupture en fonction de la dose.

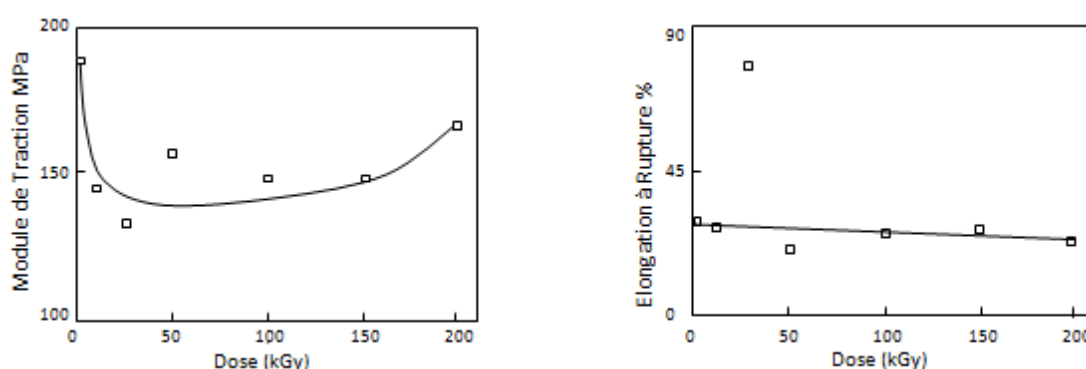


Figure 28. Evolution du Module de traction, à gauche, et de l'allongement à rupture, à droite, en fonction de la dose d'irradiation. PVDF - Rayons γ sous Atmosphère inerte.¹⁶³

L'évolution de l'allongement à rupture suggère une compensation des effets de scission par la réticulation tandis que les variations de module sont imputées aux variations de cristallinité.

L'importante chute de 30 % pour les faibles doses implique que les modifications structurales sont majoritairement situées dans la phase amorphe. La force à rupture est peu affectée par les radiations. Ribeiro et al.¹⁸³ rapportent une légère diminution de l'élongation et de la force à rupture mais leur conclusion est que ces dernières propriétés sont peu affectées de 0 à 15 kGy.

Lorsque l'atmosphère d'irradiation est de l'air, Marmey¹⁶⁷ n'observe pas de variation du module d'élasticité jusqu'à 80 kGy. En revanche, une augmentation de 60% de l'énergie à rupture est constatée lorsque la dose absorbée est de 8 kGy. L'énergie à rupture chute ensuite régulièrement pour perdre 50 % de sa valeur initiale à 80 kGy. L'auteur explique que l'augmentation est due à de la réticulation tandis que la diminution est probablement due aux phénomènes de scission. L'évolution des contraintes et des élongations n'est cependant pas montrée.

Nasef et al.¹³⁶ constatent une légère augmentation de la contrainte à rupture jusqu'à 800 kGy puis une diminution pour les doses supérieures. Ils expliquent ce comportement par un changement de prédominance des mécanismes de scission et de réticulation. La diminution progressive de l'élongation à rupture est liée à la formation d'un réseau empêchant le mouvement latéral et l'orientation des chaînes.^{115, 178}

Récemment, Dargaville et al.¹³² ont étudié le comportement mécanique de divers copolymères à base de PVDF sous l'impact de radiation γ et sous vide. Les propriétés étudiées sont présentées sur les figures suivantes:

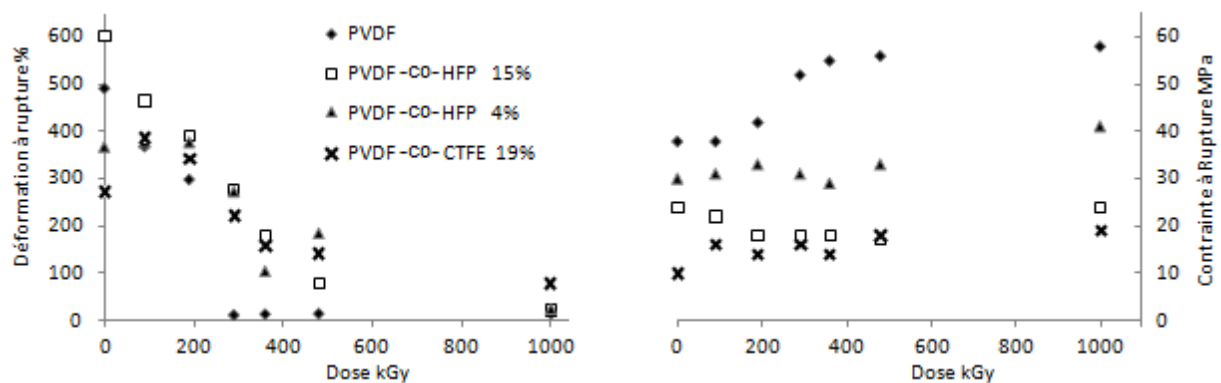


Figure 29. Propriétés mécaniques d'un PVDF et de ses copolymères (comonomère et % wt en légende) en fonction de la dose reçue. Rayons γ sous vide. D'après les résultats de Dargaville et al.¹³²

L'augmentation de la contrainte à rupture témoigne ici de la réticulation du PVDF lorsque les doses deviennent importantes. Le comportement de l'ensemble des copolymères est relativement proche, c'est-à-dire une diminution de la déformation à rupture lorsque la dose augmente comme il l'a été

précédemment observé. La contrainte à rupture est quant à elle peu affectée hormis pour l'homopolymère.

Enfin, l'état de la littérature ne permet pas aujourd'hui de trancher de manière précise sur l'influence de l'atmosphère d'irradiation sur les propriétés mécaniques. Le comportement général est peu affecté aux faibles doses, hormis une certaine fragilisation lorsque la dose augmente.

III.3.2.4.2. EVOLUTION DES PROPRIETES THERMIQUES.

L'impact de rayonnement ionisant sur le taux de cristallinité et la température de fusion a largement été reporté.

Le taux de cristallinité augmente légèrement pour les faibles doses avant de diminuer progressivement pour les doses supérieures à 100 kGy (Figure 30). Les mêmes tendances ont été établies par Nasef et al. pour des doses allant jusqu'à 1200 kGy. Dans ce cas, une augmentation du taux de cristaux est observée jusqu'à 200 kGy qui passe d'environ 32 % à 38%. Cette augmentation est également visible dans le cas d'une irradiation avec des rayons γ sous atmosphère inerte jusqu'à 300 kGy.^{163, 177}

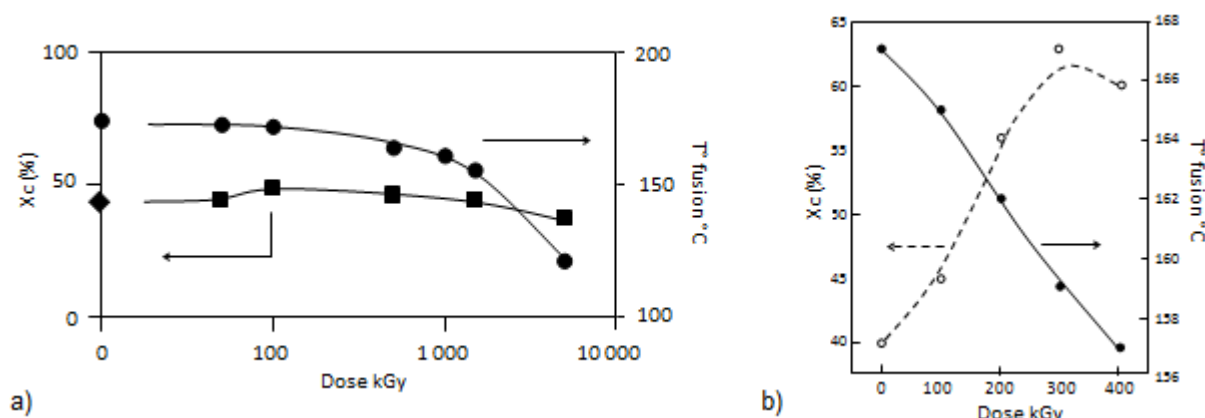


Figure 30. Evolution du taux de cristallinité et de la température de fusion du PVDF ; a) e-beam sous air à T_{amb}^{168} ; b) Rayon gamma sous vide à T_{amb}^{177}

Zhudi et al.¹⁷⁷ ont démontré que l'augmentation du taux de cristallinité ne pouvait être liée à l'augmentation de la perfection des cristallites car la température de fusion devrait augmenter à son tour alors qu'elle diminue d'environ 2.5°C/kGy. Kusy et al.¹⁸⁴ ont d'ailleurs émis l'hypothèse que les radiations causent des défauts au sein des cristaux. Lovinger⁶⁶ a quant à lui confirmé cette hypothèse en étudiant l'effet des radiations sur un mono cristal de PVDF. Il observe en effet que le degré de cristallinité diminue avec une augmentation de dose.

La diminution de la température de fusion est due à la formation de défauts au sein des cristaux comme des points de réticulation ou de scission. L'augmentation de la fraction cristalline est liée à

l'évolution de la phase amorphe. En effet, les scissions de chaînes augmentent la mobilité des segments qui permettent à quelques molécules de former des cristaux thermodynamiquement stables. Des études SAXS menées par Zhudi et al.¹⁷⁷ montrent la formation de petits cristaux au sein de la phase amorphe. En effet, l'angle de diffraction aux petits angles augmente traduisant la diminution de la distance inter "période". Pour des doses supérieures, les dommages subis par les chaînes (réticulation, branchement et scission) sont tels que le degré de cristallinité du polymère diminue progressivement.

Dargaville et al.¹³² ont rapporté le même type de comportement pour des PVDF et des copolymères contenant des monomères HFP et CTFE et précisent qu'il est nécessaire que l'irradiation se fasse à une température supérieure à T_g pour que les explications données soit valables. Des études DRX ont montré parallèlement que le type de phase cristalline n'était pas modifié lors de l'irradiation.^{132, 177, 185}

Par ailleurs, la littérature ne donne pas les variations de la température de transition vitreuse lorsque le PVDF subit une irradiation.

La dégradation thermique est aussi affectée par le rayonnement. Hagiwara et al.⁸² ont pu mettre en évidence les effets de la dose (de 0 à 226 kGy) et de l'atmosphère d'irradiation par des analyses thermogravimétriques. La température de perte de masse est affectée et ceci de manière plus significative lorsque l'atmosphère d'irradiation est l'air. Elle passe ainsi de 363 °C à 209 °C pour une dose de 226 kGy alors que la perte de masse maximale varie peu autour de 60 %. Lorsque l'irradiation est réalisée sous vide, la température de dégradation est de 302 °C et le pourcentage massique de perte est légèrement plus faible (56%). Ces résultats démontrent essentiellement la génération de points faibles lorsque le matériau est irradié et, plus particulièrement sous air.

III.3.2.4.3. MISE EN EVIDENCE DE LA RETICULATION

Comme nous l'avons vu précédemment, la formation d'un gel traduit l'organisation des chaînes macromoléculaire en un réseau tridimensionnel. La mesure du taux de gonflement de ce gel par un bon solvant du polymère permet d'avoir une idée du degré de réticulation. En effet, le taux de gonflement est inversement proportionnel à la densité du réseau, les chaînes macromoléculaires étant retenues par des points de réticulation. Les théories du gonflement peuvent s'appliquer sur ses gels, et si les paramètres d'interaction solvant/polymère sont suffisamment bien connus, la masse entre nœuds du réseau peut être calculée.

La fraction de gel peut être déterminée en utilisant différents solvants tel que le DMAc, le DMF, la cyclohexanone. La cyclohexanone présente l'avantage d'être stable, à haute température, vis-à-vis du PVDF.^{116, 132, 163}

Dargaville et al. ont récemment montré que la fraction de solvant contenue dans le gel était fonction de la fraction de gel formé, et ceci indépendamment de la dose d'irradiation ou même de la nature du fluoropolymère étudié. Ils concluent que la structure du réseau est indépendante de la nature du polymère à un taux de gel égal.

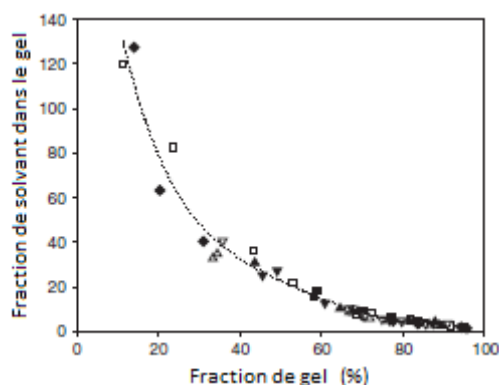


Figure 31. Fraction de solvant dans le gel en fonction de la fraction de gel. ▽ ▲ □ PVDF; ▼ ■ p(VDF-co-HFP); △ p(VDF-co-CTFE); ◆ p(VDF-co-TrFE).¹³²

Toutefois certaines réserves persistent quant à la détermination des masses entre nœuds à partir des taux de gonflement dans le cas de polymères semi-cristallins, le réseau étant inhomogène (phase amorphe vs cristalline).¹⁸⁶ Ainsi, d'autres méthodes de caractérisation ont été employées. Par exemple, Lee et al.¹⁸⁷ ont appliqué la théorie de l'élasticité caoutchoutique¹⁸⁸ sur des polyéthylène irradiés. Des mesures mécaniques dynamiques en traction ont été réalisées en température. Le PE étant un polymère semi-cristallin, la contribution des cristallites sur la mesure du module devient nulle lorsque la température d'essai est supérieure à la température de fusion. La masse entre nœuds du réseau peut dès lors être déterminée à partir de la relation suivante :

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E'}$$

Avec ρ la densité de la phase amorphe en g.m^{-3} , T la température en K, E' le module de conservation en Pa, R la constante des gaz parfaits et M_c la masse entre nœuds de réticulation en g.mol^{-1} .

Ce type d'approche a été aussi appliqué dans les systèmes réticulables PVDF-amine.¹²²

Le module est fonction de la densité et de la longueur des chaînes élastiquement actives, les chaînes pendantes n'étant pas prises en compte. C'est pourquoi les tests de gonflement représentent une technique complémentaire à ne pas délaissier.

III.3.3. AMELIORATION DE LA RETICULATION

Le degré de réticulation obtenu par simple irradiation est, pour certaines applications, insuffisant. Dans cette optique, plusieurs stratégies ont été développées afin d'augmenter la densité de réticulation des polymères irradiés. Il est nécessaire de garder à l'esprit que la réticulation par irradiation des polymères est un procédé basé sur la recombinaison des radicaux générés essentiellement dans la phase amorphe. Il paraît donc judicieux d'augmenter la quantité de radicaux formés dans le polymère ou encore d'augmenter leur recombinaison tout en prévenant les risques d'oxydation.

Nous avons vu précédemment que l'augmentation de la quantité de radicaux à travers l'augmentation de la dose d'irradiation permettait l'obtention d'un taux de gel plus élevé. Cependant, une dose élevée peut conduire à une dégradation de la matrice polymère et nécessite aussi une durée d'exposition importante, notamment dans le cas d'une irradiation par des rayonnements γ . L'augmentation de la température d'irradiation, et donc de la mobilité moléculaire, est aussi une possibilité comme l'avait démontré Makuuchi et al.¹⁶⁴ (Figure 24). Notons cependant que cette technique est difficile à mettre en œuvre d'un point de vue industrielle sur une installation γ et que la température ne peut excéder la température de fusion sous peine de perdre l'intégrité physique du matériau.

La technique la plus adaptée et qui présente la plus grande facilité de mise en œuvre est l'utilisation d'agents de réticulation. Elle est rapportée depuis 1975 par Makuuchi et al.¹⁸⁹ dans le cas du PVDF et a fait l'objet de plusieurs dépôts de brevets.¹⁹⁰⁻¹⁹³ Makuuchi et al. ont étudié l'influence de la dose d'irradiation sur une série de monomères acrylates mono, bi ou tri fonctionnels incorporés dans du PVDF avec un taux massique de 10%. Ils ont pu démontrer une baisse significative de la dose nécessaire à la gélification et une augmentation de la fraction de gel. Les principaux résultats sont présentés par la Figure 32.

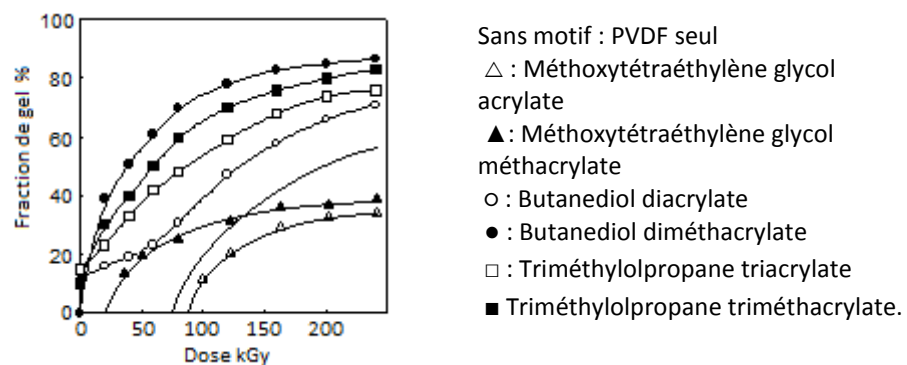


Figure 32. Fraction de gel en fonction de la dose pour différents types de coagent.¹⁸⁹ Irradiation sous air par e-beam à température ambiante, 10 % coagent.

L'efficacité du coagent dépend de plusieurs facteurs tels que sa solubilité¹⁹⁴ dans la matrice et le nombre d'insaturation par molécule. Les agents trifonctionnels offrent de bonnes propriétés mais leur solubilité dans la matrice peut diminuer en raison de la taille de la molécule. Le type de fonction réactive est aussi un paramètre important. Les fonctions acrylates sont plus réactives que les méthacrylates en raison de l'encombrement stérique du méthyle. Cependant, une réactivité élevée n'est pas forcément un paramètre à rechercher car les fonctions peuvent thermiquement homopolymériser pendant le procédé de mise en œuvre. C'est le cas par exemple du butanediol diacrylate sur la Figure 32 ou un gel apparaît sans le concours du rayonnement. Les coagents de réticulation de type triallyl cyanurate TAC ou triallylisocyanurate TAIC, développés dans le cadre de la réticulation des élastomères présentent une résistance thermique plus élevée. Le TAIC est d'ailleurs connu comme le coagent de réticulation des fluoropolymères le plus efficace.⁹⁵ Le mécanisme de réticulation par le rayonnement γ n'est pas précisément défini en présence de TAIC comme il peut l'être dans le cadre d'une réticulation amorcée par des peroxydes.¹⁰⁸ La radiolyse du TAIC peut conduire à la formation d'un anion radicalaire porté par un carbonyle et sensible aux longueurs d'onde dans le domaine du visible comme le montre la Figure 33.¹⁹⁵

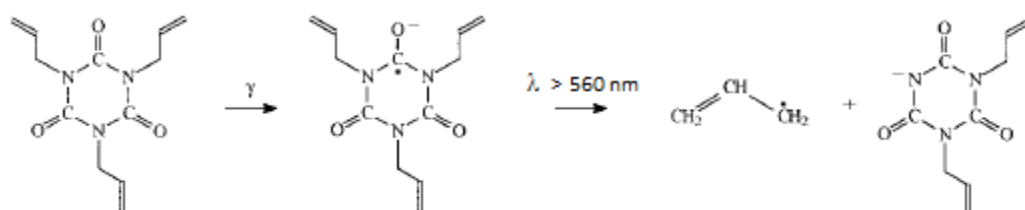


Figure 33. Radiolyse du TAIC.¹⁹⁵

Les nœuds du réseau obtenus par la réaction de cette molécule sur le PVDF n'étant plus ponctuels, la théorie de l'élasticité caoutchoutique ne peut être appliquée. Par ailleurs, Yunshu et al.¹⁹⁶ ont montré que la densité de réticulation était proportionnelle à la dose et à la concentration en liaisons insaturées telle que :

$$\frac{1}{M_c} = (A + kC_0) \cdot D$$

Avec A et k des constantes, k dépendant du nombre d'insaturation pour 100 g de polymère, et D la dose. Cependant cette équation a été établie dans le cas d'élastomères et n'a pas été étendue à celui des polymères semi-cristallins. Il semble donc difficile de pouvoir étudier la densité du réseau par les moyens de caractérisation précédemment cités. Enfin, les effets de concentration ou le type de matrice fluoropolymère ne sont pas précisément décrits dans la littérature.

IV. GREFFAGE AMORCE PAR RADIATION

La radiolyse des polymères, à travers la formation d'espèces radicalaires, permet d'envisager d'autres voies de modification des propriétés du matériau. En effet, outre leur possibilité de recombinaison donnant lieu à la formation d'un réseau, les radicaux formés lors de l'irradiation peuvent jouer le rôle d'amorceur de polymérisation. Ainsi, la modification des propriétés de surface est rendue possible et permet de s'affranchir des conditions sévères des traitements chimiques communément utilisés pour attaquer les fluoropolymères.¹⁷¹ Le greffage d'un groupe fonctionnel ou d'un monomère bien choisi permet de moduler les propriétés telles que l'hydrophilie, l'adhésion, la biocompatibilité, la conductivité, etc... Il permet aussi d'améliorer la compatibilisation des systèmes polymères¹⁹⁴ ou l'obtention de copolymères greffés.¹⁹⁷ Le rendement de greffage permet de moduler les propriétés et peut être contrôlé par la sélection appropriée des conditions d'irradiation.

IV. 1. STRATEGIES DE GREFFAGE

La technologie du greffage par irradiation est désormais bien connue. Les différents types de radiation précédemment présentés peuvent être utilisés tant que des radicaux sont générés au sein de la matrice à greffer. Trois méthodes de greffage peuvent ainsi être utilisées¹⁷¹ :

- *L'irradiation simultanée*, également appelée méthode directe ou mutuelle, consiste à irradier le substrat à greffer en présence du monomère. Le monomère peut être sous forme liquide, gazeuse, dilué dans un solvant ou contenir d'autres additifs. Le monomère étant aussi soumis aux radiations, l'homopolymérisation peut se produire simultanément et concurrencer la réaction de greffage. Pour limiter ce phénomène, le substrat doit présenter une bonne aptitude à réticuler ainsi qu'un rendement élevé en radicaux formés. Le monomère et le solvant doivent avoir un faible rendement radiolytique. Un inhibiteur de polymérisation peut aussi être ajouté mais n'est pas toujours souhaitable pour des questions de pollution du milieu. La concentration en monomère dans le solvant peut aussi permettre de favoriser la réaction de greffage aux dépens de l'homopolymérisation.^{138, 171}

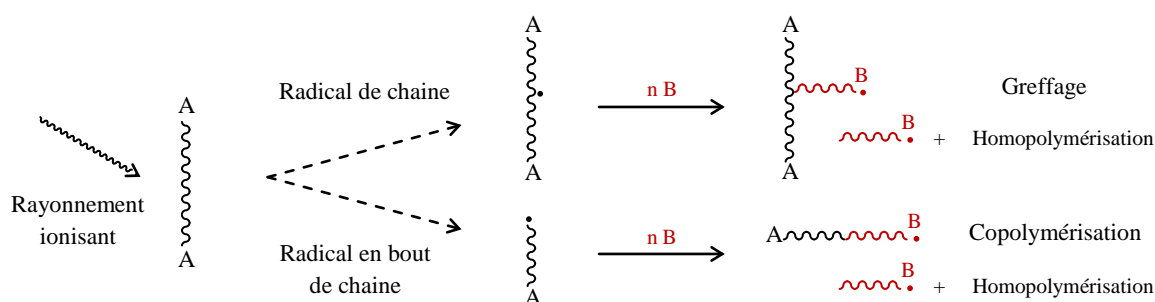


Figure 34. Schématisation de la réaction de greffage d'un monomère B sur une chaîne polymère A selon la méthode d'irradiation simultanée.^{143, 198}

- La *méthode pré-irradiation* ou greffage post-irradiation. Le substrat est dans ce cas irradié seul sous atmosphère inerte ou sous vide avant d'être exposé au monomère. Les radicaux issus de l'irradiation vont alors pouvoir amorcer la réaction de greffage. La formation d'homopolymère est de ce fait limitée car le monomère n'est pas directement exposé au rayonnement.

- La *méthode peroxyde* ou hydroperoxyde est similaire à la méthode précédente, l'irradiation se faisant cette fois-ci sous air ou en présence d'oxygène. Les radicaux formés lors de la phase d'irradiation réagissent avec l'oxygène et forment ainsi des structures peroxyde ou hydroperoxyde qui lorsqu'elles sont soumises à une élévation de température, se décomposent pour amorcer le greffage. Les amorceurs sont ainsi piégés et peuvent être activés en temps voulu. La température nécessaire à la rupture des liaisons peroxyde est fonction de la nature du polymère mais se situe globalement entre 50 et 150°C.¹³⁸ La formation d'homopolymère reste plus faible que dans le cas de l'irradiation simultanée mais peut être amorcée par la décomposition des peroxydes. Toutefois, la matrice peut être sujette à de la dégradation par oxydation.

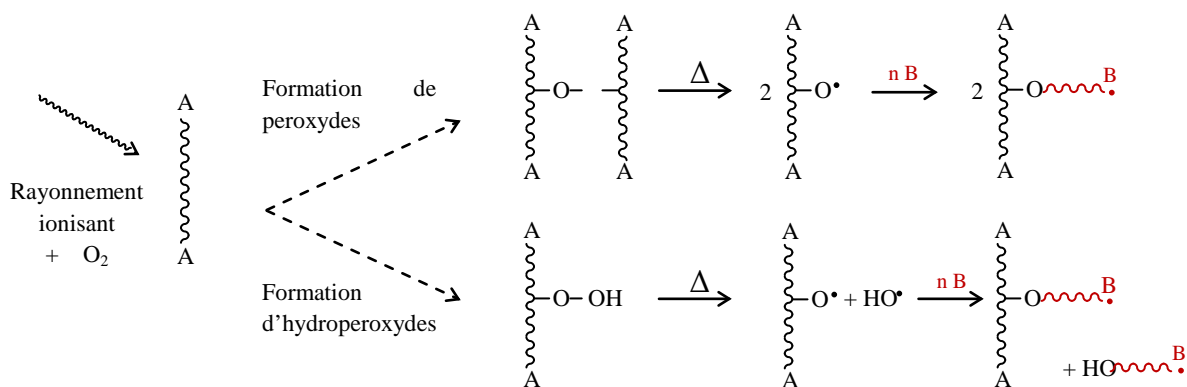


Figure 35. Schématisation de la réaction de greffage d'un monomère B sur une chaîne polymère A selon la méthode peroxyde.^{138, 198}

Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. Les deux dernières méthodes ne nécessitent pas une irradiation tout au long du procédé de greffage. La méthode peroxyde est la plus facile à mettre en œuvre car elle ne requiert pas de lourds dispositifs associés à une mise sous atmosphère inerte. L'irradiation simultanée permet l'obtention de meilleurs taux de greffage mais l'irradiation de solvant ou de monomères peut nécessiter certaines précautions.

IV.2. INFLUENCE DES CONDITIONS D'IRRADIATION

Le greffage étant un procédé radicalaire, les conditions d'irradiation ont un rôle déterminant puisqu'elles permettent de définir la quantité d'amorceur qui sera disponible ainsi que leur répartition dans la matrice.

IV.2.1. NATURE DU RAYONNEMENT

En premier lieu, la nature du rayonnement est un paramètre à prendre en compte. Comme décrit précédemment, les diverses technologies d'irradiation ont un impact différent sur les matériaux. Le rayonnement γ , très pénétrant, peut générer des radicaux de façon homogène sur une épaisseur importante de matière tandis que les électrons accélérés ne pénétreront au mieux que de quelques centimètres suivant la puissance appliquée à l'accélérateur. Les débits de dose élevés des accélérateurs sont néanmoins un atout car ils permettent d'atteindre une dose importante en un temps relativement court. Cette technologie est de ce fait un très bon choix pour le milieu industriel où elle pourra facilement être introduite sur une chaîne de fabrication de films, de membranes de faible épaisseur ou pour réaliser des traitements de surface.¹⁹⁸

Le bombardement par des ions lourds est aussi utilisé pour des applications de greffage sur film PVDF notamment par l'équipe de N. Betz.^{144, 199-203} Différents monomères ont été utilisés tels que l'acide acrylique, le méthacrylate de méthyle ou encore le styrène. Le greffage du styrène sur les fluoropolymères a d'ailleurs fait l'objet de nombreuses recherches pour produire une alternative aux membranes de Nafion® par sulfonation ultérieure des greffons de PS.²⁰⁴⁻²⁰⁶ L'utilisation des ions lourds génère des traces latentes (Figure 13) dans lesquelles des radicaux sont formés. Le greffage est alors amorcé à partir de ses radicaux cantonnés à l'intérieur des traces latentes ce qui conduit à un greffage hétérogène. L'homogénéité de greffage peut être obtenue pour de fortes doses dès lors que les traces latentes se recouvrent.

IV.2.2. EFFET DE DOSE ET DEBIT DE DOSE

L'effet de dose sur le radiogreffage des fluoropolymères, et plus particulièrement le PTFE, a été étudié depuis les années 1960 par Chapiro et al.^{207, 208} Ces résultats ont ensuite été confirmés dans le cas d'autres fluoropolymères par nombre d'auteurs. Le taux de greffage, défini comme le gain massique dû aux greffons, augmente généralement avec la dose. Aux doses faibles, le taux de greffage est proportionnel au nombre de radicaux générés que ce soit suivant la méthode peroxyde^{175, 209} ou d'irradiation simultanée.²¹⁰ Pour les doses plus élevées, (supérieures à 50 kGy), on peut observer une saturation du rendement de greffage ou une baisse de celui-ci. Ceci peut être dû à une saturation de la concentration en radicaux ou à l'augmentation de la probabilité de recombinaison des chaînes en croissance du fait de leur proximité. La Figure 36 illustre l'effet de la dose sur le degré de greffage.

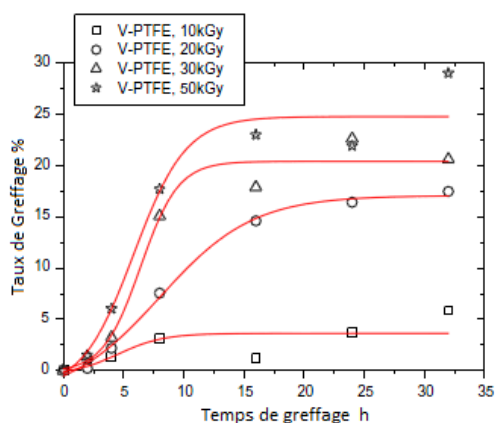


Figure 36. Évolution du degré de greffage du styrène sur un film de PTFE, en fonction du temps de polymérisation pour différentes doses d'irradiation. Irradiation γ sous air pour méthode peroxyde - Greffage à 60°C.²⁰⁹

Les doses communément utilisées dans le cadre de greffages s'étalent sur une plage de 25 à 100 kGy.

L'effet du débit de dose est moins clair et diverge selon les études qui ont été menées. Chapiro et al.^{207, 208} ont tout d'abord montré que le taux de greffage n'était pas affecté par le débit de dose quand celui-ci est faible. Lorsque des débits de dose élevés sont utilisés, un taux de greffage plus faible a été observé quelle que soit la méthode de greffage.^{171, 211-213} Les hypothèses données par les auteurs pour expliquer ces variations sont une augmentation de la cristallisation du substrat lors de l'irradiation, une augmentation du taux d'homopolymérisation du monomère à greffer ou encore une dépendance du rendement de formation des radicaux avec le débit de dose.

IV.3. INFLUENCE DES PARAMETRES LIES A LA REACTION DE GREFFAGE

IV.3.1. NATURE DU SUBSTRAT ET CRISTALLINITE

La nature du substrat est un paramètre difficile à étudier de manière précise car une variation de la nature des segments de chaîne de fluoropolymères conduit inmanquablement à une variation des propriétés de la matrice telles que le taux de cristallinité, la température de transition vitreuse ou encore le comportement radiolytique global.¹¹⁶ Néanmoins certains auteurs ont comparé les rendements de greffage obtenus pour différentes matrices fluorées suivant les mêmes conditions d'irradiation et de polymérisation. Les conditions de l'étude de Walsby et al.²¹⁴ étaient une pré irradiation par e-beam à 10 kGy suivie par le greffage du styrène à 70 °C pendant 2 heures. Les principaux résultats sont présentés par la Figure 37. Les auteurs expliquent que le rendement de greffage est fonction de la quantité de styrène qui peut être absorbé par la membrane. Un taux de gonflement élevé garantit une diffusion du styrène vers les centres actifs en croissance. Cependant, le taux de gonflement ne suffit pas à expliquer les différents comportements des matrices. Les copolymères HFP dérogent à la règle établie. Les auteurs expliquent que cela provient du taux de cristallinité, qui diminue lorsque le taux d'HFP augmente. Les chaînes de la phase amorphe ont une plus grande mobilité et favorisent la recombinaison des centres actifs en croissance au dépend de l'allongement des greffons.

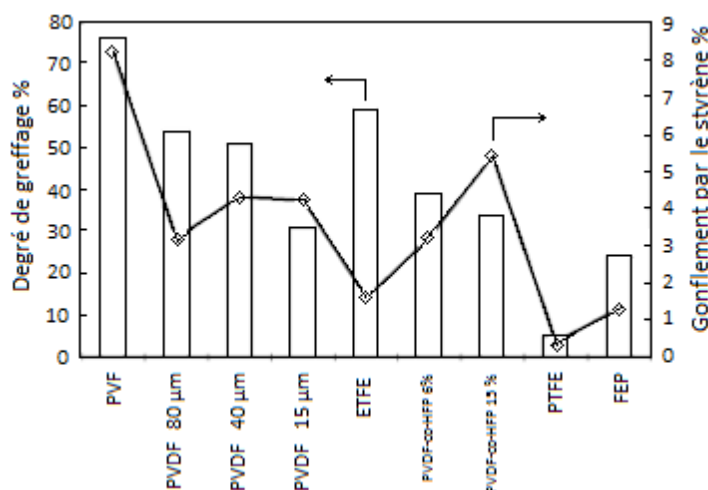


Figure 37. Evolution du degré de greffage et comparaison avec la quantité de styrène absorbée (avant irradiation) pour différentes matrices fluorées (l'épaisseur des membranes PVDF est rappelée).²¹⁴

L'importance de la cristallinité a aussi été suggérée par Brack et al.²¹⁵ suivant la méthode peroxyde pour des FEP, PVDF et ETFE de cristallinité respective 17, 41 et 30 à 37 %. En accord avec Walsby

et al. les taux de greffage sont plus élevés dans le cas du PVDF et de l'ETFE que dans celui du FEP alors que le contraire était espéré. Les auteurs ont alors expliqué que la diffusion du styrène ainsi que le rendement de formation de radicaux étaient plus faibles dans le cas du FEP qui est un polymère perfluoré. En revanche, Sakurai et al.²¹⁶ ont démontré que les taux de greffage obtenus par pré-irradiation à 80 kGy sur du PTFE sont plus élevés lorsque le taux de cristallinité est plus faible, la concentration radicalaire, mesurée par RPE, étant similaire quel que soit le taux de cristallinité. Les auteurs expliquent que le monomère utilisé (le MMA) peut diffuser dans la phase amorphe car la température de greffage est supérieure à la T_g . Il ne peut cependant pas diffuser dans la phase cristalline. Une conséquence de ce comportement est la formation d'un greffage hétérogène en surface.²¹⁰

Par ailleurs, l'utilisation d'une matrice totalement amorphe ne permet pas d'obtenir des taux de greffage supérieurs. En effet, Uschold²¹⁷ a démontré que le greffage était impossible dans le cas de copolymères fluorés totalement amorphes en raison d'un manque de radicaux stables. La température de greffage est dans ce cas supérieure à la T_g .

L'influence de la nature de la matrice est donc difficile à cerner. Il est aussi nécessaire de prendre en compte les variations de propriétés associées à chaque matrice tel que les températures caractéristiques, le taux de cristallinité, les affinités monomère-substrat, la concentration en radicaux disponible ou encore la disponibilité et la réactivité de ces espèces.

IV.3.2. SOLVANT ET CONCENTRATION EN MONOMERE

Dès les années 60, Chapiro¹³⁸ a noté que l'utilisation d'un solvant permettait d'augmenter le rendement de greffage du monomère et pouvait assurer un greffage homogène. La pénétration du monomère dans le substrat est en effet un paramètre important. Le greffage se produit en premier lieu en surface puis se propage à l'intérieur de la matrice au fur et à mesure que le monomère diffuse et gonfle la matrice. Ce mécanisme est appelé « greffage de front » en raison du front de diffusion du monomère généré dans la matrice. Un effet Trommsdorff peut être observé et est intimement lié aux interactions qui existent entre substrat, greffons, solvant, et monomère.²¹⁸ Lorsque les chaînes en croissance sont peu mobiles, les réactions de terminaison par combinaison de deux centres actifs sont peu favorisées. Il en résulte une vitesse de polymérisation importante. En revanche, si les chaînes présentent suffisamment de mobilité, grâce à l'ajout d'un solvant par exemple, les réactions de terminaison par combinaison sont facilitées et diminuent la vitesse de polymérisation. La Figure 38 illustre ce phénomène dans le cas du greffage du styrène sur du PP. Le styrène est solubilisé dans du méthanol. Pour une faible concentration en styrène, le degré de greffage augmente rapidement

lorsque la concentration s'accroît. Le méthanol étant un mauvais solvant du PS, les greffons de PS sont très peu mobiles et les réactions de terminaison par combinaison ne sont pas favorisées. Pour des concentrations en styrène plus élevées ($> 25\%$), le styrène gonfle la matrice et donne suffisamment de mobilité aux chaînes pour qu'elles puissent se recombinaison. Le nombre de centres actifs diminuant, le taux de greffage devient plus faible.²¹⁹

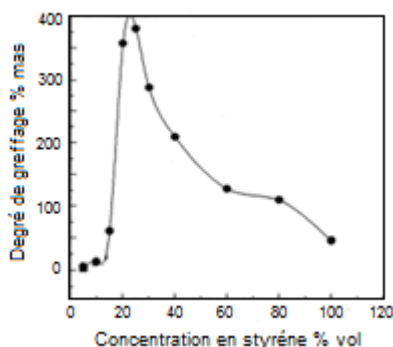


Figure 38. Illustration de l'effet Trommsdorff dans le cas du greffage de styrène sur du PP suivant la méthode de pré-irradiation. Dose : 50 kGy sous N_2 , T° réaction : $30^\circ C$ pendant 15h.²¹⁹

La présence d'un rendement de greffage maximal pour une concentration donnée en monomère a aussi été rapportée par Nasef et al. dans le cas de greffage de styrène selon la technique d'irradiation simultanée sur du PTFE²²⁰, du FEP²²¹, et du PFA²¹¹ un copolymère tétrafluoroéthylène et perfluoropropyl vinyl éther. Les conditions optimales observées par Nasef et al. (lorsque la concentration en styrène est d'environ 60 %) ne peuvent être attribuées à un effet Trommsdorff car le solvant utilisé, le dichlorométhane est un bon solvant du PS. Les auteurs expliquent qu'au delà d'une concentration en styrène de 60%, la formation d'homopolymère limite la diffusion du monomère vers la zone de greffage. D'autres auteurs ont aussi étudié l'influence de la concentration du styrène sur le rendement de greffage pour différents solvants, la méthode de greffage étant l'irradiation simultanée et le substrat du PFA.^{210, 222} Cardona et al.²¹⁰ ont corrélié l'efficacité du greffage aux paramètres d'interaction PS-solvant. Dargaville et al.²²² ont aussi souligné l'importance de paramètres tels que les constantes de transfert au solvant et au polymère ainsi que la viscosité de la matrice gonflée qui augmente lorsque la concentration en monomère augmente.

Ce type de comportement ne se retrouve pas toujours et notamment dans le cas de greffage de monomères hydrophiles solubilisés dans des solvants type aqueux ou méthanol. Le greffage d'acide méthacrylique²²³, d'acide acrylique²¹³ ou d'acétate de vinyle²²⁴ sur les fluoropolymères conduit à une dépendance de type logarithmique entre la concentration en monomère et le rendement de greffage. (Le rendement augmente avec la concentration). Ce phénomène a été attribué à une diminution de la mobilité des chaînes en croissance lorsque la concentration en monomère

augmente. Par ailleurs, Gupta et al.²²⁵ dans le cadre d'une étude de greffage du styrène sur du FEP ont montré que l'évolution du rendement de greffage en fonction de la concentration en monomère était linéaire telle que :

$$\text{Log (Rendement Greffage)} \sim 1.9 \cdot \text{Log ([Monomère])}$$

Ils ont attribué cette évolution à l'augmentation de la diffusion du monomère dans la matrice.

Si la compatibilité du solvant avec les greffons polymère a été évoquée, l'interaction substrat-solvant est aussi un paramètre important qui permet, outre la modulation du rendement de greffage, de déterminer l'homogénéité de ce dernier. En ce sens, Betz et al.²²⁶ et Walsby et al.²²⁷ ont étudié l'influence de la nature du solvant dans le cas de greffage respectivement, d'acide acrylique et de styrène sur un film de PVDF. Le PVDF est dans les deux cas pré-irradié par e-beam à 100 kGy. Si le solvant présente peu d'affinité avec le substrat (ex : eau/méthanol ou propanol), le greffage s'effectue essentiellement en surface car le faible gonflement limite la diffusion du monomère dans le substrat. Le rendement de greffage est élevé mais le greffage est hétérogène et conduit à l'apparition de rugosité. En revanche, si le solvant présente des affinités avec le substrat (ex : THF ou Toluène), la diffusion du monomère est favorisée dans la matrice. Il en résulte un greffage homogène sur l'épaisseur mais un rendement plus faible car les chaînes gonflées, mobiles, permettent la recombinaison des centres actifs.

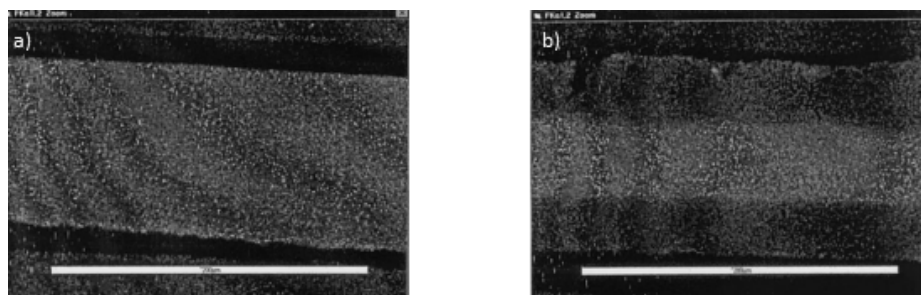


Figure 39. Cartographie élémentaire du fluor dans la section d'un film de PVDF greffé par du styrène avec un taux de greffage de 60% en utilisant du toluène (a), et du propanol (b).²²⁷

La Figure 39 montre, à travers la répartition du fluor sur l'épaisseur de l'échantillon, l'hétérogénéité du greffage lorsqu'un mauvais solvant est utilisé (b). Les interactions substrat-solvant et greffons-solvant sont donc des paramètres qui demandent une attention particulière. La concentration en monomère doit alors être ajustée afin d'obtenir un rendement de greffage élevé tout en ne favorisant pas les conditions de l'apparition d'un effet Trommsdorff.

IV.3.3. TEMPERATURE DE POLYMERISATION

La température de polymérisation a un impact sur plusieurs paramètres tels que la mobilité des chaînes polymère (matrice et greffons) ainsi que sur la réactivité des radicaux. De nombreux auteurs se sont intéressés à l'influence de ce paramètre sur la réaction de greffage de différents monomères sur des fluoropolymères.^{175, 209, 212, 225} Li et al.²⁰⁹ se sont intéressés au cas du styrène greffé sur du PTFE selon la méthode peroxyde. Leurs principaux résultats sont présentés par la Figure 40.

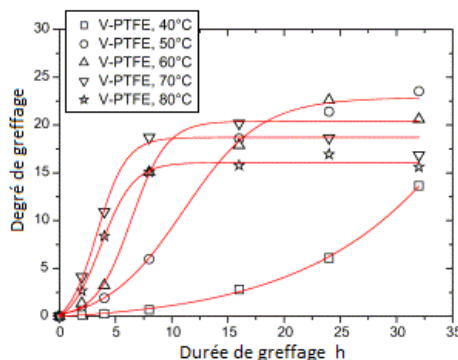


Figure 40. Degré de greffage en fonction du temps pour diverses températures de polymérisation.²¹⁷

La vitesse de polymérisation et la diffusion du monomère augmentent avec la température. C'est pourquoi, le taux de greffage maximal est atteint plus rapidement aux températures élevées. En revanche, pour des températures trop élevées ($> 60^{\circ}\text{C}$), la valeur du degré de greffage maximal diminue si la température augmente. Dans ce cas, l'homopolymérisation du styrène se produit et augmente la viscosité du milieu diminuant la diffusion du styrène dans la matrice polymère. Un autre facteur intervenant est la diminution plus rapide de la concentration radicalaire à température élevée.^{212, 217} Gupta et al.²²⁵ montrent aussi la combinaison d'une meilleure diffusion du monomère et d'une réactivité des radicaux plus élevée lorsque la température augmente. La diminution du degré de greffage maximal est attribuée dans leur cas à une compétition entre les étapes d'amorçage et de combinaison des chaînes en croissance.

Une augmentation de la température permet donc d'améliorer la vitesse de réaction ainsi que la diffusion du monomère dans la matrice. Elle doit cependant être limitée afin de ne pas conduire à l'homopolymérisation du monomère ou à la recombinaison des macroradicaux de la matrice.

IV.4. UTILISATION D'ADDITIFS

L'utilisation d'additifs dans les procédés de radiogreffage a principalement été étudiée dans le but d'améliorer les rendements de greffage ou de diminuer la dose requise pour atteindre un

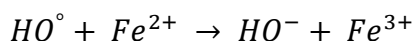
certain degré de greffage. Ils présentent alors un grand intérêt lorsqu'il s'agit de greffer une matrice qui se dégrade facilement sous irradiation comme par exemple le PTFE.¹⁷¹

IV.4.1. CONTROLE DE L'HOMOPOLYMERISATION

Comme décrit précédemment, l'homopolymérisation du monomère à greffer est une réaction concurrentielle au greffage. Elle augmente la viscosité du milieu, consomme du monomère et réduit le rendement de greffage. Le choix d'une technique d'irradiation plus adaptée ou d'un monomère moins sujet à homopolymériser n'est pas toujours aisée pour limiter l'homopolymérisation.

L'utilisation de sels métalliques comme le sulfate d'ammonium ferreux (sel de Mohr), ou les chlorures de cuivre ou de fer ont démontré leur capacité à diminuer les réactions d'homopolymérisation d'acide acrylique sur des substrats fluorés.^{223, 228-230} La limitation de l'homopolymérisation se produit à l'aide d'une réaction redox, le cation métallique venant réagir avec le radical de la chaîne en croissance. Bien que cette réaction se produise à la fois sur les greffons et les chaînes d'homopolymère, elle est plus effective sur ces dernières et garantit ainsi un degré de greffage raisonnable.

Dans le cas de la pré-irradiation sous air, la décomposition des hydroperoxydes conduit à la formation d'un radical hydroxyle HO^\bullet (Figure 35) capable d'amorcer l'homopolymérisation. L'ajout de sel de Mohr permet de réduire le radical tel que¹⁷¹:



Les concentrations en sels métalliques sont généralement inférieures à 1 % massique et doivent être ajustées afin d'avoir une efficacité optimale. Si la concentration est trop élevée, elle limitera le greffage tandis qu'à l'inverse, si elle est trop faible, l'homopolymérisation ne sera pas inhibée.²³⁰

IV.4.2. UTILISATION D'AGENTS RETICULANT

L'utilisation de ce type d'additifs pour augmenter le degré de réticulation de la matrice a été présentée précédemment. Néanmoins, on retrouve ce type de molécules polyfonctionnelles dans le cadre du greffage. Ils peuvent en effet trouver une utilité lorsque le greffage est réalisé de façon simultanée et que les greffons sont sujets à la dégradation. C'est par exemple le cas du polystyrène aux fortes doses qui présente un rendement de réticulation faible ($G(X) < 0.1$).¹³⁷ L'effet des agents de réticulation de type divinylbenzene (DVB), triallylcyanurate (TAC) ou triméthylpropane acrylate (TMPTA) peut être différent suivant les concentrations utilisées.¹⁷¹ Gupta et al.²²⁵ ont étudié

l'influence du DVB et du TAC (10 % volumique par rapport au styrène) sur le rendement de greffage du styrène sur du FEP selon la méthode peroxyde. Ils ont observé que le rendement de greffage est plus faible en présence d'agents de réticulation. Le cas du DVB a aussi été étudié sur la même matrice par Xu et al.²³¹ selon la méthode pré-irradiation avec une concentration en DVB de 20 % volumique par rapport au styrène. Un degré de greffage plus faible a été aussi observé.

L'amélioration du rendement de greffage se produit lorsque l'agent de réticulation est en faible concentration, aux alentours de 1 % volumique. En effet, Ang et al.²³² ont montré une amélioration significative (augmentation d'un facteur 2) du degré de greffage du styrène sur des polyoléfines selon la méthode d'irradiation simultanée. Cette amélioration pour les faibles concentrations en agent réticulant est imputée aux réactions de ramification. Alors qu'une fonction du DVB a réagi, l'autre groupe vinyle peut amorcer la formation d'une nouvelle chaîne par réaction avec un radical issu de l'irradiation.

Pour les concentrations élevées, la densité du réseau formé devient importante. Elle limite ainsi le gonflement des greffons et augmente la viscosité de la solution. La diffusion du monomère est ainsi réduite, et les radicaux de la matrice vont se recombiner préférentiellement au lieu de participer au greffage.

V. CONCLUSION

La brève introduction sur les supercapacités a permis de mettre en évidence, d'un point de vue matériau, les caractéristiques importantes que doivent présenter la membrane polymère, à savoir de bonnes interactions physico-chimiques avec l'électrolyte tout en gardant son intégrité physique.

Bien que les polymères à base de PVDF présentent d'excellentes propriétés en termes de tenue thermique et chimique vis-à-vis d'environnements agressifs, les propriétés des membranes sont fortement altérées en présence de l'électrolyte. La réticulation de la matrice polymère peut augmenter la stabilité de la membrane et notamment son intégrité dimensionnelle. Cependant, les techniques de réticulation conventionnelles nécessitant l'emploi d'additifs supplémentaires, polluants vis-à-vis de l'électrolyte ou instables d'un point de vue électrochimique, ne peuvent être retenues.

L'irradiation du PVDF et de ses copolymères, à travers des mécanismes radicalaires, permet de former un réseau tridimensionnel sans toutefois modifier la nature de la matrice. Cette capacité diffère selon le type de matrice. On retiendra que la capacité de réticulation de l'homopolymère est

encadrée par ses deux principaux copolymères contenant les motifs HFP et CTFE. Le chlore augmente la dégradation radiolytique alors que le motif HFP améliore la réticulation. Bien que n'étant pas formellement reconnue comme plus néfaste, l'irradiation sous air reste à proscrire afin de s'affranchir de la formation d'espèces oxydées telles que des peroxydes, généralement instables d'un point de vue électrochimique.

La densité de réticulation peut, si besoin, être augmentée grâce au concours d'agents réticulant pré-introduits dans la matrice. Le TAIC est connu pour être le plus efficace. L'influence de la concentration en agent et de la dose d'irradiation est plus ou moins bien définie dans la littérature suivant les matrices utilisées.

Le radiogreffage est une technique permettant de moduler les propriétés de surface des polymères. En ce sens, la modulation des interactions membrane-électrolyte peut être réalisée par le choix judicieux d'un monomère à greffer. Les conditions d'irradiation et de polymérisation restent difficiles à déterminer d'après la littérature et sont intimement liées à la nature du monomère, du solvant et de la matrice. La concentration en radicaux disponibles pour amorcer le greffage ainsi que le gonflement du substrat par le monomère sont des paramètres importants. La technique d'irradiation à privilégier est l'irradiation simultanée pour l'obtention d'un rendement de greffage élevé.

REFERENCES

1. Helmholtz, H. Studien über electrische Grenzschichten. *Annalen der Physik und Chemie* **1879**, 243, 337-382.
2. Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*; Kluwer Academic Publishers: New York, 1999.
3. Béguin, F.; Raymundo-Piñero, E. Nouveaux développements dans le domaine des supercondensateurs. *Techniques de l'ingénieur* **2008**, RE-92 (4), 1-15.
4. Lassègues, J. C. Supercondensateurs, Traité Convertisseurs et machines électriques. *Techniques de l'Ingénieur* **2001**, No. D 3 334, 1-25.
5. Frackowiak, E.; Béguin, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* **2001**, 39 (6), 937-950.
6. Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials* **2008**, 7 (11), 845-854.
7. Saunier, J.; Alloin, F.; Sanchez, J. Y.; Barrière, B. Plasticized Microporous Poly(vinylidene fluoride) Separators for Lithium-Ion Batteries. I. Swelling Behavior of Dense Membranes with respect to a Liquid Electrolyte - Characterization of the Swelling Equilibrium. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2004**, 42 (3), 532-543.
8. Kötz, R.; Carlen, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta A*

- 2000**, 45 (15-16), 2483-2498.
9. Azais, P.; Tamic, L.; Huitric, A.; Paulais, F.; Rohel, X. Separator film, its fabrication process, super capacitor, battery and capacitor that are provided with said film. EP2010/070409, 21 2010, 2010.
 10. Karabelli, D.; Lepretre, J. C.; Alloin, F.; Sanchez, J. Y. Poly(vinylidene fluoride)-based Macroporous Separators for Supercapacitors. *Electrochimica Acta In Press*.
 11. Faggioli, E.; Rena, P.; Danel, V.; Andrieu, X.; Mallant, R.; Kahlen, H. Supercapacitors for the energy management of electric vehicles. *Journal of Power Sources* **1999**, 84 (2), 261-269.
 12. Gualous, H.; Gallay, R. Applications des supercondensateurs. *Techniques de l'Ingénieur* **2007**, D 3 335, 1-12.
 13. Hauptschein, M. Process for Polymerizing Vinylidene Fluoride. 3193539, Aug 6, 1965.
 14. Hauptschein, M. (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.). 1419741, Dec 3, 1965.
 15. Iserson, H. Aqueous polymerization process for vinylidene fluoride. 3245971, Dec 4, 1966.
 16. McCain, G. H.; Semanack, J. R.; Dietrich, J. J. Diamond Alkali Co. 1530119, 1968.
 17. Dohany, J. E. Vinylidene fluoride polymer having improved melt flow properties. 4076929, Oct 30, 1978.
 18. Dohany, J. E. Method of preparing high quality vinylidene fluoride polymer in aqueous emulsion. 4360652, Nov 23, 1982.
 19. Barber, L. Emulsion polymerization of vinylidene fluoride polymers in the presence of trichlorofluoromethane as chain transfer agent. 4569978, Feb 11, 1986.
 20. Wille, R. A.; Burchill, M. T. Copolymers of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene having reduced extractable content and improved solution clarity. 9838242, Sept 3, 1998.
 21. Barber, L. Process for preparing copolymers of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene. 456019, Nov 13, 1991.
 22. Seiler, D. A. PVDF in the Chemical Process Industry. In *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*; Scheirs, J., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1997; pp 487-505.
 23. Hougham, G.; Johns, K.; Cassidy, P. E.; Davidson, T. *Fluoropolymers: Synthesis and Properties*; Plenum: New York, 1999.
 24. Carlson, D. (du Pont de Nemours, E. I., and Co.). 1806426, May 16, 1969.
 25. Goerlitz, M.; Minke, R.; Trautvetter, W.; Weisgerber, G. Struktur und Eigenschaften von Polyvinylfluorid (PVF) und Polyvinylidenfluorid (PVF₂). *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1973**, 29 (1), 137-162.
 26. Lovinger, A. J. Poly(vinylidene fluoride). In *Developments in crystalline polymers*; Bassett, D. C., Ed.; Elsevier Applied Science Publishers: London, 1982; Vol. 1, p 195.
 27. Natta, G.; Allegra, G.; Bassi, W. I.; Sianesi, D.; Capiriccio, G.; Torti, E. Isomorphism phenomena in systems containing fluorinated polymers and in new fluorinated copolymers. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1965**, 3 (12), 4263-4278.
 28. Charpentier, P. A.; Kennedy, K. A.; Desimone, J. M.; Roberts, G. W. Continuous polymerizations in supercritical carbon dioxide : Chain-growth precipitation polymerizations. *Macromolecules* **1999**, 32 (18), 5973-5975.
 29. Ameduri, B. From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends. *Chemical reviews* **2009**, 109 (12), 6632-6686.
 30. Ferguson, R. C.; Brame, E. G. J. High resolution nuclear magnetic resonance of fluoro polymers. 2. Fluorine-19 spectra and chain structure of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Physical Chemistry* **1979**, 83 (11), 1397-1401.

31. Murasheva, Y. M.; Shashkov, A. S.; Galil-Ogly, F. A. Analysis of ^{19}F NMR spectra of vinylidene fluoride-trifluorochloroethylene copolymers. *Polymer Science U.S.S.R.* **1979**, *21* (4), 968-974.
32. Murasheva, Y. M.; Shashkov, A. S.; Dontsov, A. A. Analysis of the ^{19}F NMR spectra of copolymers of vinylidene fluoride with tetrafluoroethylene, and of vinylidene fluoride with tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene. The use of an empirical additive scheme and of the principle of alternation. *Polymer Science U.S.S.R.* **1981**, *23* (3), 711-720.
33. Pianca, M.; Bonardelli, P.; Tato, M.; Cirillo, G.; Moggi, G. Composition and sequence distribution of vinylidene fluoride copolymer and terpolymer fluoroelastomers. Determination by ^{19}F nuclear magnetic resonance spectroscopy and correlation with some properties. *Polymer* **1987**, *28* (2), 224-230.
34. Isbester, P. K.; Brandt, J. L.; Kestner, T. A.; Munson, E. J. High-resolution variable-temperature ^{19}F MAS NMR spectroscopy of vinylidene fluoride based fluoropolymers. *Macromolecules* **1998**, *31* (23), 8192-8200.
35. Pianca, M.; Barchiesi, E.; Esposto, G.; Radice, S. End groups in Fluoropolymers. *Journal of fluorine chemistry* **1999**, *95* (1-2), 71-84.
36. Macheteau, J. P.; Oulyadi, H.; Van Hemelryck, B.; Bourdonneau, M.; Davoust, D. 2D experiments for the characterization of fluorinated polymers: Pulsed-field gradients 1H - ^{19}F hetero-COSY and its selective version. *Journal of Fluorine Chemistry* **2000**, *104* (2), 149-154.
37. Battiste, J. L.; Jing, N. Y.; Newmark, P. A. 2D $^{19}\text{F}/^{19}\text{F}$ NOESY for the assignment of NMR spectra of fluorochemicals. *Journal of fluorine chemistry* **2004**, *125* (9), 1331-1337.
38. Boyer, C.; Valade, D.; Sauguet, L.; Ameduri, B.; Boutevin, B. Iodine transfer polymerization (ITP) of vinylidene fluoride (VDF). Influence of the defect of VDF chaining on the control of ITP. *Macromolecules* **2005**, *38* (25), 10353-10362.
39. Battiste, J.; Newmark, R. A. Applications of ^{19}F multidimensional NMR. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2006**, *48* (1), 1-23.
40. Wormald, P.; Ameduri, B.; Harris, R. K.; Hazendonk, P. Fluorine-19 solid state NMR study of vinylidenefluoride polymers using selective relaxation filters. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2006**, *30* (2), 114-123.
41. Wormald, P.; Ameduri, B.; Harris, R. K.; Hazendonk, P. High-resolution ^{19}F and ^1H NMR of a vinylidenefluoride telomer. *Polymer* **2008**, *49* (17), 3629-3638.
42. Duc, M.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Kharroubi, M.; Sage, J. M. Telomerization of vinylidene fluoride with methanol. Elucidation of the reaction process and mechanism by a structural analysis of the telomers. *Macromolecular chemistry and physics* **1998**, *199* (7), 1271-1289.
43. Guiot, J.; Ameduri, B.; Boutevin, B. Radical homopolymerization of vinylidene fluoride initiated by tert-butyl peroxyvalate. Investigation of the microstructure by ^{19}F and ^1H NMR spectroscopies and mechanisms. *Macromolecules* **2002**, *35* (23), 8694-8707.
44. Clark, D. T.; Feast, W. J.; Kilcast, D.; Musgrave, W. K. R. Application of ESCA to Polymer chemistry. III. Structure and bonding in homopolymers of ethylene and fluoroethylenes and determination of the compositions of fluoro copolymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1973**, *11* (2), 389-411.
45. Kim, E. S.; Young, J. K.; Qingsong, Y.; Baolin, D. Preparation and characterization of polyamide thin-film composite (TFC) membranes on plasma-modified polyvinylidene fluoride (PVDF). *Journal of Membrane Science* **2009**, *344* (1-2), 71-81.
46. Park, Y. W.; Inagaki, N. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) film by remote Ar, H_2 , and O_2 plasmas. *Polymer* **2003**, *44* (5), 1569-1575.
47. Welch, G. J. Solution properties and unperturbed dimensions of poly(vinylidene fluoride). *Polymer* **1974**, *15* (7), 429-432.

48. Makuuchi, K.; Seguchi, T.; Suwa, T.; Abe, T.; Tamura, N.; Takehisa, M. Radiation Effects on Polyvinylidene Fluoride. II. Radiation-induced cross linking of polyvinylidene fluoride. *Nippon Kagaku Kaishi* **1973**, No. 8, 1574-1581.
49. Sabz, A.; Autar, K. R. Dilute Solution Behavior of Poly(vinylidene fluoride). Intrinsic Viscosity and Light Scattering Studies. *Die Makromolekulare Chemie* **1978**, 179 (12), 2925-2930.
50. Luttringer, G.; Weill, G. Solution properties of poly(vinylidene fluoride): 1. Macromolecular characterization of soluble samples. *Polymer* **1991**, 32 (5), 877-883.
51. Hasegawa, R.; Takahashi, Y.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. Crystal Structures of Three Crystalline Forms of Poly(vinylidene fluoride). *Polymer Journal* **1972**, 3 (5), 600-610.
52. Nakagawa, K.; Ishida, Y. Estimation of Amorphous Specific Volume of Poly(vinylidene fluoride) as a function of temperature. *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere* **1973**, 251 (2), 103-107.
53. Dohany, J. E.; Humphrey, J. S. Vinylidene Fluoride Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2nd ed.; Mark, H. F., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 2005; Vol. 17, p 532-548.
54. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A.; Abe, A.; Bloch, D. R. *Polymer Handbook*, 4th ed.; John Wiley & Sons, 2003.
55. Gregorio, R. J. R.; Ueno, E. M. Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly (vinylidene fluoride). *Journal of materials science* **1999**, 34 (18), 4489-4500.
56. Durand, N.; Ameduri, B.; Boutevin, B. Synthesis and Characterization of Functional Fluorinated Telomers. *Journal of polymer science. Part A. Polymer chemistry* **2010**, 49 (1), 82-92.
57. Salimi, A.; Yousefi, A. A. Analysis Method: FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films. *Polymer Testing* **2003**, 22 (6), 699-704.
58. Sajkiewicz, P.; Wasiaka, A.; Gocłowska, Z. Phase transitions during stretching of poly(vinylidene fluoride). *European polymer journal* **1999**, 35 (3), 423-429.
59. Sajkiewicz, P.; Wasiak, A.; Gocłowski, Z. Phase transitions during stretching of poly(vinylidene fluoride). *European Polymer Journal* **1999**, 35 (3), 423-429.
60. Hsu, T. C.; Geil, P. H. Deformation and transformation mechanisms of poly(vinylidene fluoride) (PVF2). *Journal of materials science* **1989**, 24 (4), 1219-1232.
61. Modena, S.; Pianca, M.; Tato, M.; Moggi, G.; Russo, S. J. Radical telomerization of vinylidene fluoride in the presence of 1,2-dibromotetrafluoroethane. *Journal of fluorine chemistry* **1989**, 43 (1), 15-25.
62. Osaki, S.; Kotaka, T. Electrical properties of form III poly(vinylidene fluoride). *Ferroelectrics* **1981**, 32 (1-4), 1-10.
63. Weinhold, S.; Litt, M. H.; Lando, J. B. The crystal structure of the γ phase of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules* **1980**, 13 (5), 1178-1183.
64. Leonard, C.; Halary, J. L.; Monnerie, L.; Micheron, F. DSC studies on the transitions in poly(vinylidene fluoride) and some related copolymers. *Polymer Bulletin* **2004**, 11 (2), 195-202.
65. Naegel, D.; Yoon, D. Y.; Broadhurst, M. G. Formation of a new crystal form (α_p) of poly(vinylidene fluoride) under electric field. *Macromolecules* **1978**, 11 (6), 1297-1298.
66. Lovinger, A. J. Annealing of poly(vinylidene fluoride) and formation of a fifth phase. *Macromolecules* **1982**, 15 (1), 40-44.
67. Gregorio, R. J. R.; Cestari, M.; Chaves, N.; Nociti, P. S.; De Mendonça, J. A.; De Almeida Lucas, A. Poly(vinylidene fluoride) Phases and Morphology (Effect of Crystallization Conditions). In *Polymeric Materials Encyclopedia*; Salamone, J. C., Ed.; CRC Press, 1996; Vol. 11, pp 7128-7138.
68. Gregorio, R. J. R.; Cestari, M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). *Journal of polymer science* **1994**, 32 (5), 859-870.
69. Humphrey, J. S.; Amin-Sanayei, R. Vinylidene Fluoride Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science*

- and Technology*; John Wiley & Sons, 1989; Vol. 4, pp 510-533.
70. Judovits, L. Thermal analysis of poly(vinylidene fluoride) film. *Thermochimica Acta* **2006**, 442 (2), 92-94.
 71. Neidhöfer, M.; Beaume, L.; Bernès, A.; Lacabanne, C. Structural evolution of PVDF during storage or annealing. *Polymer* **2004**, 45 (5), 1679-1688.
 72. Nakagawa, K.; Ishida, Y. Dielectric relaxations and molecular motions in poly(vinylidene fluoride) with crystal form II. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1973**, 11 (8), 1503-1533.
 73. Loufakis, K.; Wunderlich, B. Thermal analysis of the conformational disorder in semicrystalline poly(vinylidene fluoride) and poly(trifluoroethylene). *Macromolecules* **1987**, 20 (10), 2474-2478.
 74. Teyssedre, G.; Bernes, A.; Lacabanne, C. Influence of the crystalline phase on the molecular mobility of PVDF. *Journal of polymer science. Part B. Polymer physics* **1993**, 31 (13), 2027-2034.
 75. Nabata, Y. Molecular motion in form II poly(vinylidene fluoride). *Japanese journal of applied physics* **1990**, 29 (12), 2782-2788.
 76. Drobný, J. G. *Radiation Technology for Polymers*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, USA, 2008.
 77. Wall, L. A. Fluoropolymers. In *High Polymers*; Mark, H., Ed.; Wiley-Interscience: Brooklin, New York, 1972; Vol. XXV.
 78. Chartoff, R. P.; Sircar, A. K. Thermal Analysis of Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Mark, H. F., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 2005.
 79. Simoes, R. D.; Rodriguez-Perez, M. A.; De Saja, J. A.; Constantino, C. J. L. Thermomechanical characterization of PVDF and P(VDF-TrFE) blends containing corn starch and natural rubber. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2009**, 99 (2), 621-629.
 80. McBrierty, V. J.; Douglass, D. C.; Weber, T. A. Nuclear magnetic relaxation and molecular motion in poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1976**, 14 (7), 1271-1286.
 81. Hagiwara, M.; Ellinghorst, G.; Hummel, D. O. Thermal decomposition of γ -ray irradiated poly(vinyl fluoride). *Die Makromolekulare Chemie* **1977**, 178 (10), 2901-2912.
 82. Hagiwara, M.; Ellinghorst, G.; Hummel, D. O. Thermal Decomposition of γ -ray irradiated poly(vinylidene fluoride) and the copolymer of vinylidene fluoride with vinyl fluoride. *Die Makromolekulare Chemie* **1977**, 178 (10), 2913-2926.
 83. Bothelho, G.; Lanceros-Mendez, S.; Gonçalves, A. M.; Sencadas, V.; Rocha, J. G. Relationship between processing conditions, defects and thermal degradation of poly(vinylidene fluoride) in the β -phase. *Journal of non-crystalline solids* **2008**, 354 (1), 72-78.
 84. Wentink, T. J.; Willwerth, L. J.; Phaneuf, J. P. Properties of polyvinylidene fluoride. Part II. Infrared transmission of normal and thermally decomposed polymer. *Journal of Polymer Science* **1961**, 55 (162), 551-562.
 85. Gardette, J. L. Caractérisation des polymères par spectrométrie optique. *Techniques de l'ingénieur* **1996**, No. AM 3 271, 1-17.
 86. Furusho, N.; Komatsu, T.; Nakagawa, T. A Study of Thermal Degradation of Several Halogen-Containing Polymers by Torsional Braid Analysis. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1974**, 47 (7), 1573-1577.
 87. Madorskaya, L. Y.; Loginova, N. N.; Panshin, Y. A.; Lobanov, A. M. Role of end groups in polyvinylidene fluoride. *Polymer Science U.S.S.R.* **1983**, 25 (10), 2490-2496.
 88. Lovinger, A. J.; Freed, D. J. Inhomogeneous Thermal Degradation of Poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules* **1980**, 13 (4), 989-994.
 89. Ross, G. J.; Watts, J. F.; Hill, M. P.; Morrissey, P. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) by

- alkaline treatment. 1. The degradation mechanism. *Polymer* **2000**, *41* (5), 1685-1696.
90. Hinksman, P.; Isaac, D. H.; Morrissey, P. Environmental stress cracking of poly(vinylidene fluoride) and welds in alkaline solutions. *Polymer Degradation and Stability* **2000**, *68* (2), 299-305.
 91. Molokanova, L. G.; Apel, P. Y.; Shirikova, V. V.; Desyatov, A. V.; Prokhorov, I. A.; Kandykov, S. G. Etching of polyvinylidene fluoride with an alkaline solution of potassium permanganate. *Russian Journal of Applied Chemistry* **2008**, *81* (3), 465-470.
 92. Ross, G. J.; Watts, J. F.; Hill, M. P.; Morrissey, P. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) by alkaline treatment. Part 2. Process modification by the use of phase transfer catalysts. *Polymer* **2001**, *42* (2), 403-413.
 93. Maccone, P.; Brinati, G.; Arcella, V. Environmental stress cracking of poly(vinylidene fluoride) in sodium hydroxide. Effect of chain regularity. *Polym. Eng. Sci.* **2000**, *40* (3), 761-767.
 94. Hinksman, P.; Isaac, D. H.; Morrissey, P. Environmental stress cracking of poly(vinylidene fluoride) and welds in alkaline solutions. *Polymer Degradation and Stability* **2000**, *68* (2), 299-305.
 95. Taguet, A.; Ameduri, B.; Boutevin, B. Crosslinking of Vinylidene Fluoride-Containing Fluoropolymers. *Advances in Polymer Science* **2005**, *184*, 127-211.
 96. Ford, T. A. Copolymers of Vinylidene Fluoride with Ethylene and Halogenated Ethylenes. 2468054, Feb 26, 1944.
 97. Saner, J. C. Polymers of Hexafluoropropene. 2549935, April 24, 1951.
 98. Dittman, A. L.; Passino, H. J.; Teeters, W. O. Copolymer of Trifluorochloroethylene and Vinylidene Fluoride. 2738343, March 13, 1956.
 99. Scheirs, J. *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*, 1st ed.; Wiley Series in Polymer Science, John Wiley & Sons, Ltd. (UK): New York, 1997.
 100. Moggi, G.; Bonardelli, P.; Russo, S. Emulsion polymerization of the vinylidene fluoride-hexafluoropropene system. In *Proceedings of the 6th Italian Conference of Macromolecular Science*; Associazione Italiana di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole: Genoa, Italy, 1983; Vol. 2, pp 405-408.
 101. Naberezhnykh, R. A.; Sorokin, A. D.; Volkova, E. V.; Fokin, A. V. Radiation copolymerization of fluoroolefins. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science* **1974**, *23* (1), 227-228.
 102. Gelin, M. P.; Ameduri, B. Radical solution copolymerisation of vinylidene fluoride with hexafluoropropene. *Journal of Fluorine Chemistry* **2005**, *126* (4), 577-585.
 103. Moggi, G.; Bonardelli, P.; Bart, J. C. J. Copolymers of 1,1-difluoroethene with tetrafluoroethene, chlorotrifluoroethene, and bromotrifluoroethene. *Journal of polymer science. Polymer physics edition* **1984**, *22* (3), 357-365.
 104. Dohany, J. E.; Dukert, A. A.; Preston, S. S. Copolymers of vinylidene fluoride. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; 1989; Vol. 17, pp 532-547.
 105. Tournut, C. Thermoplastic Copolymers of Vinylidene Fluoride. In *Modern Fluoropolymers High Performance Polymers for Diverse Applications*; Sheirs, J., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1997; pp 577-597.
 106. Ajroldi, G.; Pianca, M.; Fumagalli, M.; Moggi, G. Fluoroelastomers-dependence of relaxation phenomena on composition. *Polymer* **1989**, *30* (12), 2180-2187.
 107. Moore, A. L. *Fluoroelastomers Handbook*; Norwich, NY, 2006.
 108. Logothetis, A. L. Chemistry of fluorocarbon elastomers. *Progress in Polymer Science* **1989**, *14* (2), 251-296.
 109. Ameduri, B.; Boutevin, B.; Kostov, G. Fluoroelastomers : Synthesis, properties and applications.

- Progress in polymer science* **2001**, 26 (1), 105-187.
110. Tarascon, J. M.; Gozdz, A. S.; Schmutz, C.; Shokoohi, F.; Warren, P. C. Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries. *Solid State Ionics* **1996**, 86-88 (1), 49-54.
 111. Tournut, C. New copolymers of vinylidene fluoride. *Macromolecular Symposia* **1994**, 82 (1), 99-109.
 112. Makuuchi, K.; Asano, M.; Abe, T. Radiation Effect of Polyvinylidene Fluoride. VII. Effect of Molecular Structure on Radiation-Induced Crosslinking of Poly(vinylidene fluoride). *Nippon kagaku kaishi* **1976**, No. 4, 686-691.
 113. Makuuchi, K.; Asano, M.; Abe, T. Effect of evolved hydrogen fluoride on radiation-induced crosslinking and dehydrofluorination of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1976**, 14 (3), 617-625.
 114. Clark, D. T.; Brennan, W. J. An ESCA investigation of low energy electron beam interactions with polymers. II: PVDF and a mechanistic comparison between PTFE and PVDF. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena* **1988**, 47, 93-104.
 115. Suther, J. L.; Laghari, J. R. The influence of high-energy electron radiation on the tensile properties of poly(vinylidene fluoride) film. *Journal of Materials Science Letters* **1991**, 10 (13), 786-788.
 116. Lyons, B. J. Radiation crosslinking of fluoropolymers - A review. *Radiation Physics and Chemistry* **1995**, 45 (2), 159-174.
 117. Betz, N.; Petersohn, E.; Le Moël, A. Swift heavy ions effect in fluoropolymers: radicals and crosslinking. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **1996**, 116 (1-4), 207-211.
 118. Forsythe, J. S.; Hill, D. J. T. The radiation Chemistry of Fluoropolymers. *Progress in Polymer Science* **2000**, 25 (1), 101-136.
 119. Paciorek, K. L.; Mitchell, L. C.; Lenk, C. T. Mechanism of amine crosslinking of fluoroelastomers. I. Solution studies. *Journal of Polymer Science* **1960**, 45 (146), 405-413.
 120. Paciorek, K. L.; Merkl, B. A.; Lenk, C. T. Mechanism of amine crosslinking of fluoroelastomers. II. Model compound syntheses and studies. *Journal of Organic Chemistry* **1962**, 27 (1), 266-269.
 121. Schmiegel, W. W.; Logothetis, A. L. Curing of Vinylidene Fluoride Based Fluoroelastomers. In *Polymers for Fibers and Elastomers - American Chemical Society Symposium Series*; 1984; Vol. 260, pp 159-182.
 122. Taguet, A.; Ameduri, B.; Dufresne, A. Crosslinking and characterization of commercially available poly(VDF-co-HFP) copolymers with 2,4,4-trimethyl-1,6-hexanediamine. *European Polymer Journal* **2006**, 42 (10), 2549-2561.
 123. Logothetis, A. L. Fluoroelastomers. In *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*; Banks, R. E., Tatlow, J. C., Eds.; Plenum Press: New York, 1994; p 373.
 124. Schmiegel, W. W. Crosslinkable Fluoroelastomer Composition. WO2000011072A1, March 2, 2000.
 125. Bauerle, J. G.; Schmiegel, W. W. Curable base-resistant Fluoroelastomers. US 20030065132A1, May 2, 2002.
 126. Finlay, J. B.; Hallenbeck, A.; MacLachlan, J. D. Peroxide-curable Fluoroelastomers. *Journal of Elastomers and Plastics* **1978**, 10, 3-16.
 127. Ameduri, B.; Armand, M.; Boucher, M.; Manseri, A. Bromosulphonated fluorinated crosslinkable elastomers based on vinylidene fluoride having very low Tg and method for preparing same. WO2001096268A2, Dec 20, 2001.
 128. Krasutsky, P. A.; Carlson, R. M.; Kolomitsyn, I. V.; Wang, H. Compositions including fluorinated peroxides, methods of making, and the use thereof. US006911561B2, June 28, 2005.
 129. Thomas, D. K. Heat aging in fluoroelastomers. *Journal of Applied Polymer Science* **1964**, 8 (3), 1415-1427.

130. Smith, J. F.; Perkins, G. T. The mechanism of post cure of viton A Fluorocarbon elastomer. *Journal of Applied Polymer Science* **1961**, 5 (16), 460-467.
131. Ogunniyi, D. S.; Hepburn, C. A Differential Thermal Analysis Study of Fluoroelastomer Vulcanization. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology* **1995**, 4 (4), 242-247.
132. Dargaville, T. R.; Celina, M.; Clough, R. L. Evaluation of vinylidene fluoride polymers for use in space environments : Comparison of radiation sensitivities. *Radiation Physics and Chemistry* **2006**, 75, 432-442.
133. Schmiegel, W. W. Crosslinking of elastomeric vinylidene fluoride copolymers with nucleophiles. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1979**, 76 (1), 39-65.
134. Shimizu, T.; Enokida, T.; Naraki, A.; Tatsu, H. Fluorine-containing copolymer compositions with improved engine oil resistance. JP2000230096, Aug 22, 2000.
135. Park, E. H.; Walker, F. J. Dynamic vulcanization of fluorocarbon elastomers containing peroxide cure sites. US20080157439A1, Jan 4, 2007.
136. Nasef, M. M.; Dahlan, K. Z. M. Electron irradiation effects on partially fluorinated polymer films: Structure-property relationships. *Nuclear instruments & methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials and atoms* **2003**, 201 (4), 604-614.
137. Dawes, K.; Glover, L. C.; Vroom, D. A. The Effects of Electron Beam and γ -Irradiation on Polymeric Materials. In *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd ed.; James, E. M., Ed.; Springer: New York, 2007; pp 867-887.
138. Chapiro, A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems. In *High Polymers*; Mark, H., Marwell, C. S., Melville, H. W., Eds.; Interscience Publishers: New York, 1962; Vol. 15, p 712.
139. Charlesby, A. *Atomic Radiation and Polymers*; Pergamon Press: London, 1960.
140. Dole, M. *The Radiation Chemistry of Macromolecules*; Academic Press: New York, 1972; Vol. I.
141. Dole, M. *The Radiation Chemistry of Macromolecules*; Academic Press: New York, 1973; Vol. II.
142. Sigmund, P. *Particle Penetration and Radiation Effects: General Aspects and Stopping of Swift Point Charges*. *Springer Series in Solid-State Sciences*, 1st ed.; Springer: Berlin, 2006; Vol. 151, p 437.
143. Balestic, F. *Rayonnements Et Traitements Ionisants*; Masson Ed.: Paris, 1995.
144. Betz, N.; Dapoz, S.; Guittet, M. J. Heterogeneity of swift heavy ion grafting: an XPS study. *Nuclear instruments & methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials and atoms* **1997**, 131 (1-4), 252-259.
145. Kanjilal, D. Swift heavy ion-induced modification and track formation in materials. *Current Science* **2001**, 80 (12), 1560-1566.
146. Cornelius, T. W.; Apelb, P. Y.; Schiedta, B.; Trautmanna, C.; Toimil-Molaresa, M. E.; Karimc, S.; Neumann, R. Investigation of nanopore evolution in ion track-etched polycarbonate membranes. *Nuclear instruments & methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials and atoms* **2007**, 265 (2), 553-557.
147. Le Bouëdec, A. *Thèse de Doctorat: Etude des effets induits par les ions lourds énergétiques dans le poly(fluorure de vinylidène)*; Université de Caen: Caen, 1999; Sp. Chimie des Matériaux.
148. Fischer, B. E.; Spohr, R. Production and use of nuclear tracks: imprinting structure on solids. *Reviews of Modern Physics* **1983**, 55 (4), 907-948.
149. Torrisi, L.; Giavola, G.; Percolla, R.; Benyaich, F. KeV-MeV ion irradiation of polyvinylidene fluoride (PVDF) films. *Nuclear instruments & methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials and atoms* **1996**, 116 (1-4), 473-477.
150. Grasselli, M.; Betz, N. Making porous membranes by chemical etching of heavy-ion tracks in β -PVDF films. *Nuclear instruments & methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials*

- and atoms **2005**, 236 (1-4), 501-507.
151. Rohani, R.; Yamaki, T.; Koshikawa, H.; Takahashi, S.; Hasegawa, S.; Asano, M.; Maekawa, Y.; Voss, K. O.; Trautmann, C.; Neumann, R. Enhancement of etch rate for preparation of nano-sized ion-track membranes of poly(vinylidene fluoride): Effect of pretreatment and high-LET beam irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2009**, 267 (3), 554-557.
 152. Daubresse, C.; Sergent-Engelen, T.; Ferain, E.; Schneider, Y. J.; Legras, R. Characterisation of energetic heavy ion track in PVDF: Production of PVDF track-etched membrane and application. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1995**, 105 (1-4), 126-129.
 153. Gillard, N. *Thèse de Doctorat : Effets des radiations ionisantes sur des complexes ADN-Protéine. Discipline : Biologie et Biophysique Moléculaires et Cellulaires*; Orléans, 2005.
 154. Janssens, K. Chapter 4. X-ray based methods of analysis. In *Comprehensive Analytical Chemistry, Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials*; Janssens, K., Van Grieken, R., Eds.; Elsevier, 2004; Vol. 42, pp 129-226.
 155. Cleland, M. R. Application of High Power X Ray Generators for Processing Bulk Materials. In *Advances in Radiation Chemistry of Polymers. Proceedings of a technical meeting held in Notre Dame, Indiana, USA*; International Atomic Energy Agency: Vienne, 2004; pp 111-125.
 156. Duca, M. D.; Plosceanu, C. L.; Pop, T. Effect of X-rays on poly(vinylidene fluoride) in X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 67 (13), 2125-2129.
 157. Rafik, M.; Mas, A.; Elhartfi, A.; Schue, F. Modification de membrane PVDF par plasma d'acide acrylique et de nonafluorobutyléthylène. *European Polymer Journal* **2000**, 36 (9), 1911-1919.
 158. Timmerman, R.; Greyson, W. The predominant reaction of some fluorinated polymers to ionizing radiation. *Journal of Applied Polymer Science* **1962**, 6 (22), 456-460.
 159. Yoshida, T.; Florin, R. E.; Wall, L. A. Stress relaxation of γ -irradiated fluorocarbon elastomers. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1965**, 3 (5), 1685-1712.
 160. Wall, L. A.; Straus, S.; Florin, R. E. Pyrolysis of Vinyl and Vinylidene Fluoride Polymers: Influence of Prior γ -Irradiation. *Journal of Polymer Science: Part A-1: Polymer Chemistry* **1966**, 4 (2), 349-365.
 161. Saito, O. Chapter 11. In *The Radiation Chemistry of Macromolecules*; Dole, M., Ed.; Academic Press: New York, 1972; Vol. I, p 223.
 162. Charlesby, A. The Effects of Ionizing Radiation on Polymers. In *Irradiation Effects on Polymers*; Collyer, D. W., Clegg, A. A., Eds.; Springer: Amsterdam, 1991; p 464.
 163. Rosenberg, Y.; Siegmann, A.; Narkis, M.; Shkolnik, S. Low Dose γ -Irradiation of some Fluoropolymers: Effect of Polymer Chemical Structure. *Journal of Applied Polymer Science* **1992**, 45 (5), 783-795.
 164. Makuuchi, K.; Asano, M.; Hayakawa, N.; Seguchi, T.; Araki, K. Radiation Effect of Polyvinylidene Fluoride. VI. The Effect of Molecular Motion on the Radiation-Induced Crosslinking of Poly(vinylidene fluoride). *Nippon Kagaku Kaishi* **1975**, No. 11, 1990-1994.
 165. Makuuchi, K.; Asano, M.; Abe, T. Radiation Effect of Polyvinylidene Fluoride. IV. Radiation-induced Main-chain Scission and Dehydrofluorination of Poly(vinylidene fluoride) in solution. *Nippon Kagaku Kaishi* **1975**, No. 4, 728-732.
 166. Helbert, J. N.; Wagner, B. E.; Poindexter, E. H.; Kevan, L. Matrix ENDOR of polyenyl radicals in polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1975**, 13 (14), 825-834.
 167. Marmey, P.; Porté, M. C.; Baquey, C. PVDF multifilament yarns grafted with polystyrene induced by γ -irradiation: Influence of the grafting parameters on the mechanical properties. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2003**, 208 (1-4), 429-433.

168. Adem, E.; Rickards, J.; Burillo, G.; Avalos-Borja, M. Changes in poly-vinylidene fluoride produced by electron irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* **1999**, *54* (6), 637-641.
169. Suwa, T. S. T.; Makuuchi, K.; Abe, T.; Tamura, N.; Takehisa, M. Radiation Effect of Polyvinylidene Fluoride. I. Melting Behavior of Irradiated Polyvinylidene Fluoride. *Nippon Kagaku Kaishi* **1973**, No. 5, 1046-1051.
170. Chebotaryov, S. S.; Baitinger, E. M.; Volegov, A. A.; Margamov, I. G.; Gribov, I. V.; Moskvina, N. A.; Kuznetsov, V. L.; Evsyukov, S. E.; Pesin, L. A. Radiative defluorination of poly (vinylidene fluoride) under soft X-ray radiation. *Radiation Physics and Chemistry* **2006**, *75* (11), 2024-2028.
171. Dargaville, T. R.; George, G. A.; Hill, D. J. T.; Whittaker, A. K. High energy radiation grafting of fluoropolymers. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28* (9), 1355-1376.
172. Nakagawa, K.; Ishida, Y. Dielectric relaxations and molecular motions in poly(vinylidene fluoride) with crystal form II. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1973**, *11* (8), 1503-1533.
173. Lovinger, A. J. Polymorphic transformations in ferroelectric copolymers of vinylidene fluoride induced by electron irradiation. *Macromolecules* **1985**, *18* (5), 910-918.
174. Lim, Y. M.; Kang, P. H.; Lee, S. M.; Kim, S. S.; Jeun, J. P.; Jung, C. H.; Choi, J. H.; Lee, Y. M.; Nho, Y. C. Effect of electron beam irradiation on poly(vinylidene fluoride) films at the melting temperature. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2006**, *12* (4), 589-593.
175. Palacio, O.; Aliev, R.; Burillo, G. Radiation Graft Copolymerization of Acrylic Acid and N-Isopropylacrylamide from binary mixtures onto Polytetrafluoroethylene. *Polymer Bulletin* **2003**, *51* (3), 191-197.
176. Komaki, Y.; Ishikawa, N.; Morishita, N.; Takamura, S. Radicals in heavy ion-irradiated polyvinylidene fluoride. *Radiation Measurements* **1996**, *26* (1), 123-129.
177. Zhudi, Z.; Wenxue, Y.; Xinfang, C. Study on increase in crystallinity in γ -irradiated poly(vinylidene fluoride). *Radiation Physics and Chemistry* **2002**, *65* (2), 173-176.
178. Sands, G. D.; Pezdirz, G. F. *Polymer Preprints* **1965**, *6*, 987.
179. Aymes-Chodur, C.; Betz, N.; Porte-Durrieu, M. C.; Bacquey, C.; Le Moël, A. A FTIR and SEM Study of PS radiation grafted fluoropolymers : influence of the nature of the ionizing radiation on the film structure. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1999**, *151* (1-4), 377-385.
180. Florin, R. E.; Wall, L. A. Gamma irradiation of fluorocarbon polymers. *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry* **1961**, *65A*, 375-387.
181. Hill, D. J. T.; Thurecht, K. J.; Whittaker, A. K. New Structure Formation on γ -irradiation of Poly(chlorotrifluoroethylene). *Radiation Physics and Chemistry* **2003**, *67* (6), 729-736.
182. Klier, I.; Vokal, A. Radiation crosslinking of polyvinylidene fluoride. *International journal of radiation applications and instrumentation. Part C, Radiation physics and chemistry* **1991**, *38* (5), 457-460.
183. Ribeiro, G.; Zen, H. A.; Geraldles, A. N.; Souza, C. P.; Parra, D. F.; Lima, L. F. C. P.; Lugão, A. B. Gamma irradiation effects on poly(vinylidene fluoride) films. *International Nuclear Atlantic Conference*, Rio de Janeiro, Brazil, 2009.
184. Kusy, R. P.; Turner, D. T. Radiation chemistry of polymers studied by depression of melting temperature. *Macromolecules* **1971**, *4* (3), 337-341.
185. Rickards, J.; Adem, E.; Burillo, G.; Avalos-Borja, M. Changes in poly-vinylidene fluoride produced by electron irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* **1999**, *54* (6), 637-641.
186. Premnath, V.; Bellare, A.; Merrill, E. W.; Jasty, M.; Harris, W. H. Molecular rearrangements in ultra high molecular weight polyethylene after irradiation and long-term storage in air. *Polymer* **1999**, *40* (9), 2215-2229.
187. Lee, C. S.; Jho, J. Y. Dynamic Mechanical Behavior of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene

- Irradiated with Gamma Rays. *Macromolecular Research* **2004**, *12* (1), 141-143.
188. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, N.Y., 1953.
189. Makuuchi, K.; Yoshi, F.; Abe, T. Radiation Effects on Polyvinylidene Fluoride. V. Radiation-Induced Crosslinking of Poly(vinylidene fluoride) in the Presence of Polyfunctional Monomers. *Nippon Kagaku Kaishi* **1975**, No. 10, 1828-1833.
190. Segawa, M.; Obara, H. Poly(vinylidene fluoride) compositions crosslinkable by irradiation. JP 48011339 B4, Feb 13, 1973.
191. Mukai, S.; Ohtani, Y.; Nishino, K. Crosslinked poly(vinylidene fluoride). JP 50121348 A, Sept 23, 1975.
192. Lambert, Y. J.; Solvay, Crosslinkable Vinylidene Fluoride Polymer Composition, Process for Crosslinking the Composition and Shaped Articles. US006156847A, December 5, 2000.
193. Zingheim, S.; Alto, P.; (US), C. Insulated Wire and Cable. US 20010023776 A1, September 27, 2001.
194. Mascia, L.; Pak, S. H.; Caporiccio, G. Radiation assisted compatibilisation of blends of vinylidene fluoride polymers with fluorosilicone elastomers by means of crosslinking coagents. *Polymer International* **1994**, *35* (1), 75-82.
195. Forsythe, J. S.; Hill, D. J. T.; Logothetis, A. L.; Pomery, P. J.; Whittaker, A. K. The Use of Crosslinking Promoters in the γ -Radiolysis of Poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoromethylvinyl ether). I. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *73* (2), 169-175.
196. Yunshu, X.; Yibei, F.; Yoshii, F.; Makuuchi, K. Sensitizing effect of polyfunctional monomers on radiation crosslinking of polychloroprene. *Radiation Physics and Chemistry* **1998**, *53* (6), 669-672.
197. Guilmeau, I.; Esnouf, S.; Betz, N.; Le Moel, A. Kinetics and characterization of radiation-induced grafting of styrene on fluoropolymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1997**, *131* (1-4), 270-275.
198. Fortin, N. *Thèse de doctorat: Hydrophilisation d'une membrane organique fluorée par greffage/polymérisation sous rayonnement γ . Spécialité 2MGE – Matériaux*; Institut Polytechnique de Grenoble: Grenoble, 2010.
199. Betz, N.; Le Moel, A.; Duraud, J. P.; Balanzat, E.; Darnez, C. Grafting of polystyrene in poly(vinylidene fluoride) films by means of energetic heavy ions. *Macromolecules* **1992**, *25* (1), 213-219.
200. Betz, N.; Ducouret, C.; Petersohn, E.; Le Moel, A. Fourier transform infrared analysis of heavy ion grafting of poly(vinylidene fluoride). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1995**, *51* (4), 567-572.
201. Mazzei, R.; Smolko, E. Target theory applied to swift heavy ions track grafting experiments. *Nuclear instruments & methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials and atoms* **1997**, *132* (3), 452-456.
202. Betz, N.; Begue, J.; Goncalves, M.; Gionnet, K.; Délérès, G.; Le Moël, A. Functionalisation of PAA radiation grafted PVDF. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2003**, *208* (1-4), 434-441.
203. Mazzei, R.; Betz, N.; Bermúdez, G. G.; Massa, G.; Smolko, E. Submicroscopic pores grafted using the residual sites produced by swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2005**, *236* (1-4), 407-412.
204. Rouilly, M. V.; Kotz, E. R.; Haas, O.; Scherer, G. G.; Chapiro, A. Proton exchange membranes prepared by simultaneous radiation grafting of styrene onto Teflon-FEP films. Synthesis and characterization. *Journal of membrane science* **1993**, *81* (1-2), 89-95.
205. Walsby, N.; Sundholm, F.; Kallio, T.; Sundholm, G. Radiation-grafted ion-exchange membranes : Influence of the initial matrix on the synthesis and structure. *Journal of polymer science. Part A. Polymer chemistry* **2001**, *39* (17), 3008-3017.
206. Walsby, N.; Paronen, M.; Juhanoja, J.; Sundholm, F. Sulfonation of styrene-grafted poly(vinylidene

- fluoride) films. *Journal of applied polymer science* **2001**, 81 (7), 1572-1580.
207. Chapiro, A. Préparation des copolymères greffés du polytetrafluoroéthylène (Teflon) par voie radiochimique. *Journal of Polymer Science* **1959**, 34 (127), 481-501.
208. Chapiro, A.; Matsumoto, A. Influence de la température sur le greffage du styrène sur des films de polytetrafluoroéthylène et de poly(chlorure de vinyle) par la méthode radiochimique directe. *Journal of Polymer Sciences* **1962**, 57 (165), 743-761.
209. Li, J.; Sato, K.; Ichiduri, S.; Asano, S.; Ikeda, S.; Iida, M.; Oshima, A.; Tabata, Y.; Washio, M. Pre-irradiation induced grafting of styrene into crosslinked and non-crosslinked polytetrafluoroethylene films for polymer electrolyte fuel cell applications. I: Influence of styrene grafting conditions. *European Polymer Journal* **2004**, 40 (4), 775-783.
210. Cardona, F.; George, G. A.; Hill, D. J. T.; Rasoul, F.; Maeji, J. Copolymers obtained by the radiation-induced grafting of styrene onto poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropylvinyl ether) substrates. 1. Preparation and structural investigation. *Macromolecules* **2002**, 35 (2), 355-364.
211. Nasef, M. M.; Saidi, H.; Nor, H. M.; Dahlan, K. Z. M.; Hashim, K. Cation exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of styrene onto PFA copolymer films. I. Preparation and characterization of the graft copolymer. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 73 (11), 2095-2102.
212. Hegazy, E. S. A.; Ishigaki, I.; Okamoto, J. Radiation grafting of acrylic acid onto fluorine-containing polymers. I. Kinetic study of preirradiation grafting onto poly(tetrafluoroethylene). *Journal of Applied Polymer Science* **1981**, 26 (9), 3117-3124.
213. Hegazy, E. S. A.; Dessouki, A. M.; El-Assy, N. B.; El-Sawy, N. M.; El-Ghaffar, M. A. A. Radiation-induced graft polymerization of acrylic acid onto fluorinated polymers. I. Kinetic study on the grafting onto poly(tetrafluoroethylene-ethylene) copolymer. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1992**, 30 (9), 1969-1976.
214. Walsby, N.; Sundholm, F.; Kallio, T.; Sundholm, G. Radiation-grafted ion-exchange membranes : Influence of the initial matrix on the synthesis and structure. *Journal of polymer science. Part A. Polymer chemistry* **2001**, 39 (17), 3008-3017.
215. Brack, H.; Bühner, H. G.; Bonorand, L.; Scherer, G. G. Grafting of pre-irradiated poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) films with styrene: influence of base polymer film properties and processing parameters. *Journal of material chemistry* **2000**, 10 (8), 1795-1803.
216. Sakurai, H.; Shiotani, M.; Yahiro, H. Graft copolymerization of methylmethacrylate onto poly(tetrafluoroethylene) : an ESR and XPS study on crystallinity dependence. *Radiation physics and chemistry* **1999**, 56 (3), 309-313.
217. Uschold, R. E. Some effects of ionizing radiation on tetrafluoroethylene copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* **1984**, 29 (4), 1335-1344.
218. Von Trommsdorff, E.; Köhle, H.; Lagally, P. Polymerization of methyl methacrylates. *Die Makromolekulare Chemie* **1948**, 1 (3), 169-198.
219. Nho, Y. C.; Chen, J.; Jin, J. H. Grafting polymerization of styrene onto preirradiated polypropylene fabric. *Radiation Physics and Chemistry* **1999**, 54 (3), 317-322.
220. Nasef, M. M.; Saidi, H.; Dessouki, A. M.; El-Nesr, E. M. Radiation-induced grafting of styrene onto poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) films. I. Effect of grafting conditions and properties of the grafted films. *Polymer International* **2000**, 49 (4), 399-406.
221. Nasef, M. M.; Saidi, H.; Nor, H. M. Proton exchange membranes prepared by simultaneous radiation grafting of styrene onto poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) films. I. Effect of grafting conditions. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 76 (2), 220-227.
222. Dargaville, T. R.; Hill, D. J. T.; Perera, S. Grafted fluoropolymers as supports for solid-phase organic chemistry: Preparation and characterization. *Australian journal of chemistry* **2002**, 55 (6-7), 439-441.

223. Hegazy, E. A.; Taher, N. H.; Ebaid, A. R. Preparation and some properties of hydrophilic membranes obtained by radiation grafting of methacrylic acid onto fluorinated polymers. *Journal of applied polymer science* **1990**, *41* (11-12), 2637-2647.
224. El-Sawy, N. M.; Hegazy, E. A.; Rabie, A. M.; Hamed, A.; Miligy, G. A. Investigation of radiation grafting of vinyl acetate onto (tetrafluoroethylene-perfluorovinyl ether) copolymer films. *Polymer International* **1994**, *33* (3), 285-291.
225. Gupta, B.; Büchi, F. N.; Scherer, G. G. Cation exchange membranes by pre-irradiation grafting of styrene into FEP films. I. Influence of synthesis conditions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1994**, *32* (10), 1931-1938.
226. Betz, N.; Grasselli, M. Electron-beam induced RAFT-graft polymerization of poly(acrylic acid) onto PVDF. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2005**, *236* (1-4), 201-207.
227. Walsby, N.; Jyrki, M. P.; Sundholm, J. F. Radiation grafting of styrene onto poly(vinylidene fluoride) films in propanol: The influence of solvent and synthesis conditions. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38* (9), 1512-1519.
228. Taher, N. H.; Dessouki, A. M.; Khalil, F. H.; El-Arnaouty, M. B. Preparation and properties of cationic membranes obtained by radiation grafting of vinyl monomers onto poly(tetrafluoroethylene-perfluoropropylvinyl ether) (PFA) films. *Polymer International* **1996**, *41* (4), 383-389.
229. Bozzi, A.; Chapiro, A. Synthesis of perm-selective membranes by grafting acrylic acid into air-irradiated Teflon-FEP films. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* **1988**, *32* (2), 193-196.
230. Hegazy, E. A.; Taher, N. H.; Kamal, H. Preparation and properties of cationic membranes obtained by radiation grafting of methacrylic acid onto PTFE films. *Journal of applied polymer science* **1989**, *38* (7), 1229-1242.
231. Xu, Z.; Wang, G.; Wang, H.; Cian, G.; Ni, M. Radiation induced grafting of styrene and its mixture with divinylbenzene onto F46 film. *Radiation Physics and Chemistry (1977)* **1983**, *22* (3-5), 939-945.
232. Ang, C. H.; Garnett, J. L.; Levot, R.; Long, M. A. Polyfunctional monomers as additives for enhancing the radiation copolymerization of styrene with polyethylene, polypropylene, and PVC. *Journal of Applied Polymer Science* **1982**, *27* (12), 4893-4895.

CHAPITRE II.

RADIOLYSE DES POLYMERES A BASE DE FLUORURE DE VINYLIDENE - ANALYSE DES RADICAUX.

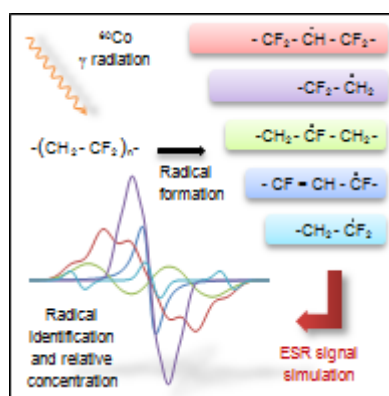
INTRODUCTION

L'étude de la radiolyse des matériaux polymères est encore aujourd'hui associée à d'illustres noms tels que Chapiro, Charlesby et Pinner, qui se sont attachés à décrire, dès les années 60, l'évolution de la structure des chaînes macromoléculaires lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement ionisant. A partir de mesures macroscopiques, typiquement des fractions de gel, ils ont réussi à déterminer les rendements de scission et de réticulation de différentes matrices et ont ainsi posé les bases de la compréhension des mécanismes radicalaires mis en jeu pendant l'irradiation des polymères. Néanmoins, si l'on souhaite sonder et caractériser les événements induits dans la matrice et notamment les coupures de liaisons, d'autres techniques d'analyses sont nécessaires. La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) devient alors une technique de choix puisqu'elle permet d'analyser les électrons non appariés des radicaux. L'aspect quantitatif de la méthode la rend très attractive ; on peut par exemple déterminer la quantité de radicaux disponibles pour amorcer une réaction de greffage suivant une chimie radicalaire. De plus, l'allure du signal RPE étant directement liée à la structure du radical (atomes présents en position α et β), il est également possible d'identifier la structure chimique des espèces radicalaires formées lors de l'irradiation ainsi que leurs proportions respectives. On comprend alors que l'utilisation de cette technique constitue une base solide et incontournable pour la compréhension des mécanismes mis en jeu lors du processus d'irradiation. Néanmoins, la démarche associée nécessite de connaître les espèces radicalaires susceptibles d'être formées ainsi que leur signaux RPE respectifs.

Dans cette partie, une première section est consacrée à l'établissement d'un modèle de simulation de spectres RPE des radicaux formés lors de l'irradiation du PVDF sous atmosphère inerte. Celui-ci permet, entre autres, de déterminer la concentration de chaque espèce radicalaire. La véracité et la robustesse du modèle seront discutées à travers l'étude de l'influence d'un recuit sur la proportion des radicaux (Partie I). Fort de ce modèle, la section suivante sera consacrée à l'étude de l'évolution de la concentration de chaque espèce radicalaire en fonction de différents paramètres expérimentaux, liés à l'étape d'irradiation (tel que la dose d'irradiation) ou post-irradiation (tel que le temps de recuit). Les tendances observées seront mise en relation avec la réactivité de chaque espèce ainsi qu'avec la formation et la densification d'un réseau induites par la recombinaison des radicaux (Partie II). Enfin, le modèle de simulation sera étendu au cas du copolymère p(VDF-co-HFP) au cours de la dernière section. Nous montrerons son utilité ainsi que ses limites (Partie III).

I. ELECTRON SPIN RESONANCE QUANTITATIVE MONITORING OF FIVE DIFFERENT RADICALS IN γ - IRRADIATED POLYVINYLIDENE FLUORIDE.

The complex superimposition of electron spin resonance (ESR) signals of the five different radicals generated on PVDF upon γ -rays exposure are fully simulated for the first time, including g factors as well as a_α and a_β hyperfine splitting constants of proton or fluorine in α or β positions from the radical. The starting parameters were selected based on a thorough literature survey on their better-known fluorocarbons and perhydrogenated radical analogues and discussed in terms of correspondence with radicals in PVDF. Particularly, the electronegativity difference between F and H atoms is taken into account since it directly affects the electron delocalization in the radical. The finally obtained ESR parameters are consistent with the spectroscopic characteristics and the chemical stability of the radicals. Since radical absolute concentration for each radical is accessible, the simulation was also applied to monitor their stability upon annealing for different exposure times at 373K. The resulting trend is in full adequacy with the expected relation between electron delocalization, mobility and stability.



INTRODUCTION

Exposition to high γ -irradiation doses is most of the case lethal to living systems and creates also more or less reversible damages to inert matter during nuclear accidents, uncontrolled transportation of radionuclide or merely to containers designed for ionizing radiation protection.¹ Such most often damages appear as radicals that chemists or biochemists may also used in a positive way for quality control and even more interesting to modify materials. In all the cases, identification and quantization of these radicals are mandatory to further develop environment friendly applications. Indeed, irradiation is already a well-developed technique to modify surface or bulk properties, eventually a cost-effective way for sterilization of materials dedicated to food or biomedical fields, and has been an interesting alternative for chemical modifications of polymeric materials through irradiation-induced grafting strategies.² Polymers radiolysis mechanisms are relatively well known³ and lead to the formation of free radicals through the cleavage of covalent bonds and chemical rearrangement. As a consequence, irradiation causes crosslinking, chain scission, rearrangement, etc... Although most of these events are quite fast, in semi-crystalline polymers, transients such as radicals can survive for hours. Moreover, even for very simple chemical structure, irradiation of polymers leads to multiple radical species which the relative concentration depends on experimental parameters such as dose, thermal history or environment.³ Electron spin resonance (ESR), also known as EPR (electron paramagnetic resonance) is a powerful characterization technique providing not only information on the chemical structure of the radicals but also spin concentration, *i.e.*, quantization.⁴ However, s and p type radicals are restrained in a narrow range of spectral response that leads to the superimposition of all the signals and each of them are most often made of several peaks. The signals are so complex that it is difficult to fully interpret without simulating the overall ESR response. Nonetheless, reasonable solution cannot be found without a *priori* knowledge of each radical ESR parameters such as the symmetry of the g tensor and the hyperfine tensor.

Because of their intrinsic properties such as chemical inertness in a wide range of solvents, stabilities at high temperature, piezo-and pyroelectric properties and so forth, poly(vinylidene fluoride) PVDF is an interesting polymer which applications lay from medical suture wires, filtration membranes, separators for lithium-ion batteries etc...⁵ However, to perfectly meet the requirements of a given application, mechanical or surface properties have to be adapted and enhanced. Irradiation-induced chemical changes have lately been a relevant strategy for that purpose as it can be applied after the polymer has been processed.

According to simple energetic considerations, each covalent bond of the VDF repeating unit can be broken when the material is exposed to ionizing radiations. C-F, C-H and C-C bond energies

are respectively 4.42, 4.28 and 3.44 eV,⁶ which values are very weak compared to gamma photon energies lying in the keV order of magnitude. A random bond scission results⁷ and leads to five different types of free radicals as suggested by Makuuchi⁸ in the early 70s.

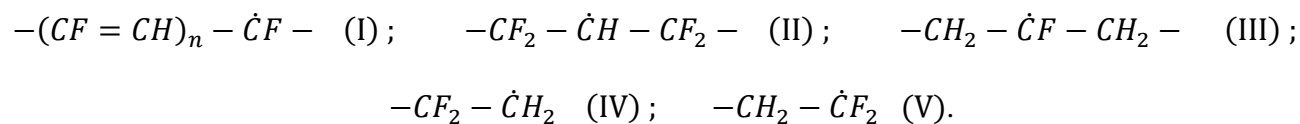


Figure 1. List of radicals generated in irradiated PVDF according to ref. 8

So far, there is no study yet which presents a full ESR signal simulation comprising these five species and monitoring their intensity depending on conditions of irradiation. Indeed, radicals (I) and (II) are the best documented species with generally accepted ESR parameters. On the contrary, there are obvious discrepancies regarding the ESR parameters of radicals (III), (IV) and (V). Because of the complexity of each signal and their superimposition in the same spectral range, it is important to start the simulation with reasonable *g* and *A* tensor and verify that a given set of parameters applies to a variety of irradiation and post treatment conditions. Educated guess on these parameters can conveniently rely on analogue species generated in other polymers. This is the approach applied here to simulate the ESR spectrum of γ -irradiated PVDF at a radiation dose of 150 kGy. The fit was obtained using starting parameters based on values taken from data collected on irradiated fluorinated species, polytetrafluoroethylene (PTFE)⁹⁻¹² and perfluoroalkanes¹³⁻¹⁵ as well as on hydrogenated species, polyolefin¹⁶⁻¹⁸ and ethylene/tetrafluoroethylene copolymers (ETFE).¹⁹

I.1. EXPERIMENTAL METHODS

Samples of commercially available K741 PVDF (Arkema, France) with $\overline{M}_n = 110\,000$ g/mol as determined by GPC in DMF were used. Powder was compacted and introduced into 5mm Suprasil quartz ESR tubes mounted with a glass valve. Samples were vacuumed at room temperature, intermittently purged with argon and finally kept under argon atmosphere. The mounted tubes were placed into another vacuum bell under argon to prevent from any oxygen contamination. Irradiations were carried out using an industrial ⁶⁰Co gamma source at room temperature (300K) with dose rate of 0.7 kGy.h⁻¹. Irradiated samples were then kept at 255K until they were studied to prevent any radical decay. ESR spectra were recorded on a Bruker ELEXSYS E500 spectrometer operating in the X band microwave frequency range with a liquid nitrogen temperature controller. All spectra were acquired at 255K using a modulation amplitude of 0.1 mT, an optimum microwave power of 1.013 mW, a center field of 335 mT, and a sweep width of 40 mT.

Residual quartz signal was removed by a simple subtraction. Radical concentrations were calculated from the double integration of the first absorption derivative spectrum, using a calibration curve built up from a series of chloroform solutions of diphenylpicrylhydrazine (DPPH) with known concentrations. A freeware ESR simulator, i.e. WinSIM 2002 program³⁸ was used to correlate experimental and simulated spectrum taking into account hyperfine splitting constants, g values, signal lineshape and signal linewidth. The simulated ESR spectrum is optimized using the downhill simplex algorithm of WinSIM program.

Sol-gel analyses were performed in DMF. About 1 g of sample was used. Sample weight was determined accurately (w_i) and a large excess of solvent (60 mL) was added. The solution was heated at 353K for 48 h to allow the complete extraction of the soluble component. Swollen gels were weighted at 353K (w_g). The swollen samples had been carefully wiped with a tissue before any weighing. The solvent was then evaporated under vacuum for 24 h at 373K to determine the weight of dried gel (w_{dg}). The gel content (% *gel*) was calculated using the following equation:

$$\%_{gel} = \frac{w_{dg}}{w_i} \times 100$$

I.2. RESULTS AND DISCUSSION

I.2.1. INITIAL STATEMENT.

It is well known that the hyperfine splitting constant (HSC), a , is proportional to the gyromagnetic ratio, γ_N , of the nucleus and the spin density, ρ_N , on this nucleus.²⁰ Considering that γ_H and γ_F for hydrogen and fluorine are very close one to another, $2.67 \cdot 10^8$ and $2.518 \cdot 10^8$ rad.T⁻¹.s⁻¹ respectively, the ratio of the coupling constants is equal to the ratio of spin density within an approximation of 6%.

$$\frac{a_H}{a_F} = \frac{\rho_H}{\rho_F}$$

Though precise prediction of spin density may require theoretical calculation, an empirical approach based on the electronegativity of the elements is likely to be sufficient as it is for chemical shift evaluation in Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. Indeed, the latter relies on the de-shielding effect of the electrons around the nucleus. This is closely related to electron displacement under bond polarization therefore, driven by electronegativity differences. Such a type of calculation routinely used for NMR is based on a mere additive effect of each first and second neighbors around the observed nucleus as far as s or p atoms are concerned as it is for polymers. Here, we apply the same approach to estimate the trace of the tensor a (contact term) to the unknown

polymer containing both proton and fluorine using perfluorinated or hydrogenated analogues as references for a given local structure. In addition, the relationship provided above between the HSC values of H and F atoms is taken into account.

The second important simplification relies on use of only five radicals as suggested by Makuuchi (*vide supra*) assuming no polymerization defects (Figure 1).⁸ Indeed, PVDF usually presents some head-to-head or tail-to-tail defects, which can be quantified by ¹⁹F NMR and ¹H-NMR. In the PVDF sample used in this work, the total rate of defects is lower than 6%. Moreover, the number of radicals generated in the present irradiation conditions is $5.21 \cdot 10^{18} \text{ spin.g}^{-1}$, i.e., 1 radical per 1800 repetition units. The probability for a radical to be on a chain defect with two subsequent CF₂ or CH₂ groups, is of the order of magnitude 1 over 10 000 at most and cannot be detected among the other signals.

1.2.2. DISCUSSION ON EACH RADICAL EXPECTED ESR CHARACTERISTICS.

The first species to be considered in the model is the polyenyl radical (I). This radical has already been studied by many authors²¹⁻²⁵ in the case of irradiated polymer matrices as presented in Table 1.

Table 1. Electron spin resonance parameters of the polyenyl radical (I).

Polymers ^a	Multiplicity	Lineshape	Linewidth mT	g factor	Additional information	Ref
PVC	singlet	Gaussian	1.7	-	γ-irradiated in vacuum	22
PE	singlet	Gaussian	1.7	-	heated after electron-beam irradiation	22
PVDF	singlet	-	-	-	γ-irradiated in vacuum	21
p(VDF-co-TrFE)	doublet	Lorentzian	0.7 ^b	2.0175	electron-beam irradiation stocked under air. Doublet splitting of 1.4 mT	24
PVDF	singlet	Lorentzian	-	1.9998	swift heavy ion irradiation under air. Thermally treated. ΔHpp = 1.40 to 1.20 mT	25
PVDF	singlet	Gaussian	2.0	> g _e ^c	-	26
PE	singlet	-	1.45	-	photo and thermal treatment	27

^a PVC = Polyvinyl chloride, PE = Polyethylene, PVDF = Polyvinylidene fluoride and p(VDF-co-TrFE) = Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene); ^b the apparent linewidth is obtained by adding the doublet splitting (1.4 mT) to the intrinsic linewidth (0.7 mT), i.e., 2.1 mT; ^c g_e = 2.0036 (free electron ESR resonance)

The number of conjugated unsaturations defines the signal shape. For high order polyenyl radicals ($n > 2$) the delocalization of the unpaired electron is high, and consequently the number of hyperfine lines becomes large and the HSC small. As a result, the hyperfine structure is most often unresolved and the signal appears as a broad singlet. Not surprisingly, a good deal of discrepancy is found in the literature regarding the shape and the linewidth for this particular radical. In PE and PVC, a Gaussian linewidth of *ca.* 1.7 mT was first proposed for polyenyl radicals.²² Later, Helbert et al.²¹ attributed such a type of singlet in irradiated PVDF to polyenyl radical without precising the lineshape. In perfluorinated polymers, Betz et al.^{25, 26} proposed two different sets of values for a similar singlet also assigned to polyenyl radicals. One of the interpretations was recently confirmed by Goslar et al.²⁴ In both studies, they used the same type of lineshape (Lorentzian) though assuming a different spectral structure (a doublet instead of a singlet). Lately, Kasser et al.²⁷ attributed also such a kind of singlet with a linewidth of 1.45 mT to the polyenyl radicals in polyethylene (PE) photo and thermally treated. They explained a possible sharpening of the signal when radicals are exposed to air or via a photon process to form a polyenyl radical with a higher degree of unsaturation. It is worth noting that the number of conjugated unsaturations in the polyenyl sequence is expected to vary depending on the type of irradiation (γ , UV, etc.) up to the point that the hyperfine resolution is lost to yield a pseudo singlet more or less broadened as shown by Ohnishi et al.²²

Despite some divergences, the sets of data coming from Ohnishi et al.²² and Helbert et al.²¹ appears more appropriate since they rely on a larger number of polymers (fluorinated or not). Though Helbert et al. did not explicitly provide any linewidth, we were able to retrieve the value from their spectra using a Lorentzian line, with the help of Engauge Digitizer 4.1 software. Hence, the parameters used to simulate the polyenyl radical (I) were a Lorentzian function with a corresponding linewidth of 1.7 mT and a value for g not well defined ranging from 1.9998 to 2.0175.

Considering the mid-chain methyne radical (II) recent and precise data were reported for PVDF and for a poly(vinylidene-co-trifluoroethylene) copolymer irradiated by fast electrons.^{24, 28} Consistently with the radical structure, the ESR signal exhibits a double quintet with hyperfine splitting constants of *ca.* $a_{\alpha H} = 2.3$ mT and $a_{\beta F} = 4.3$ mT, respectively. The spectrum is centered at $g = 2.004$ and simulated with a Gaussian lineshape and a peak to peak linewidth ΔH_{pp} of 3.3 mT. Based on this work, ESR spectrum of radical (II) is simulated using a Gaussian function with a linewidth of 1.7 mT as for (I). Hyperfine coupling constants are kept the same and the g value is around 2.004.

In the case of radical (III), the signal should be a doublet of quintuplet. The only reports on this radical in γ -irradiated PVDF were assigned by Aymes-Chodur et al.^{29, 30} to a single doublet with a HSC of 18 mT corresponding to fluorine in α position. The β -hydrogen coupling was not resolved

and implicitly taken into account in the linewidth of the signal. To guess what would be the HSC for such position in (III), the following perfluorinated (VI) or perhydrogenated (VII) analogues were used as references:



The radical (VI) hyperfine splitting constants are 9.0 ± 0.5 and 3.3 ± 0.3 mT with one α -fluorine and four β -fluorine, respectively. The g values are ranging from 2.0021 to 2.0045.^{9, 10, 12, 31, 32} Moreover, the ESR signal can be fitted using a Gaussian lineshape.¹² The radical (VII) exhibits a hyperfine splitting constant of $a_{\alpha H} \sim 1.4$ to 2.2 mT and $a_{\beta H} \sim 3.3$ mT.²⁷ Alternatively, the HSC is assigned to 5 equivalent hydrogen atoms in α and β position with $a_{5H} \sim 3.0$ mT.^{22, 33} Considering radical (III), as fluorine is far more electronegative than hydrogen, the electron density will drastically be increased on carbon linked to fluorine and on the α position. Accordingly, replacing all four β -fluorine of radical (VI) by four hydrogen atoms would lead to an increase of the electron density on the α -fluorine leading to a higher HSC ($a_F > 9$ mT) to the expense of the localization on β -proton HSC ($a_H < 3.3$ mT). To be consistent with the idea that the line broadening is a function of mobility and could be considered as similar for all mid-chain radicals considered here, the linewidth of both mid-chain radicals (II) and (III) were approximated as equal and kept constant to the value chosen for radicals (I) *i.e.*, 1.7 mT.

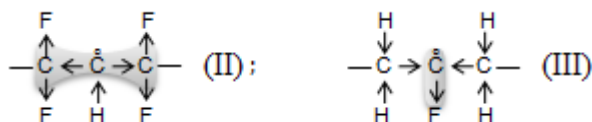


Figure 2. Schematized electron displacement by inductive effect exemplified on free radicals (II) and (III) containing both fluorine and hydrogen nuclei.

With regard to end-chain radicals (IV) and (V), the ESR signal should appear as a triplet of triplet. Again because of a lack of resolution for a_β , it is most often reported as a broad triplet.³⁴ Fortunately, in few instances such as for perhydrogenated or perfluorinated analogues (VIII and IX), both a_α and a_β are known and the same approach as above can be applied to feed the simulation program (Table 2).^{9, 10, 12, 13, 19, 24, 28, 31, 34, 35}

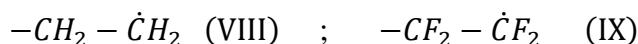


Table 2. Hyperfine splitting parameters for perhydrogenated (among them VIII) and perfluoro (among them IX) end-chain radicals.

Radical	Polymer/ molecule ^a	α -HSC (nb ^b ,is ^c) mT	β -HSC (nb)	g factor	Mode of production and conditions	Ref
$-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	n-heptane	3.1 (2,is)	-	-	air-free	13
$-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	PVDF, p(VDF-co-TrFE)	1.6 (2,is)	-	2.009	e-beam irradiation & stocked under air	24, 28
$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	CTE	3.2, 2.2, 1.2 (an)	2.5 (2,is)	2.003	decomposition of a fluoroperoxy radical γ -irradiation in vacuum - reacted with O_2	19
$-\text{CF}_2-\dot{\text{O}}$	PTFE	1.4 (2,is)	-	-	γ -irradiation under vacuum - reacted or not with O_2	10
$-\dot{\text{C}}\text{F}_2$	p(TFE-co-HFP)	1.6 (2,is)	-	-	UV irradiation in vacuum combined with an O_2 plasma	31, 36
$-\dot{\text{C}}\text{F}_2$	p(TFE-co-HFP)	1.7 – 1.8 (2,is)	-	2.0041	γ -irradiation under vacuum	35
$-\dot{\text{C}}\text{F}_2$	p(TFE-co-HFP)	1.7 (2,is)	-	2.0029	plasma-irradiation under argon	34
$-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}_2$	PTFE	6.9 (1,an) 8.1 (1,an) 10.5 (2,is)	1.43 (2,is)	2.0053	γ -irradiation under vacuum, exposed to air and UV irradiation after reevacuation	12
$-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}_2$	PTFE	7.4 to 11.0 (2,is)	1.0 to 1.7 (2,is)	-		37

^a p(VDF-co-TrFE) = Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene); CTE = poly(tetrafluoroethylene-co-ethylene), p(TFE-co-HFP) = poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene); ^b nb is the number of equivalent nuclei; ^c “is” stands for isotropy, “an” for anisotropy

For radical (IX) in irradiated PTFE, the wings of the signal exhibit peak intensities that follow the Pascal's triangle rule facilitating its assignment as a triplet of triplet simulated by Kuzuya et al. for 2F in α and 2F in β positions, respectively.¹² More precisely, Toriyama et al.³⁷ solved the HSC angle dependence in an oriented film produced by mere mechanical stretching. Allayarov et al.¹⁹ were also able to obtain a full fit of radical (VIII) in irradiated CTE (Table 2). Misleading triplets are often observed in aerobic conditions and due to oxidized radical such as the oxyfluorocarbon radical characterized by small HSC of 1.4 mT that should be discarded here.^{10, 33} Replacing two β -hydrogen nuclei by two fluorine nuclei on radical (VIII) which would lead to radical (IV), would decrease $a_{\alpha\text{H}}$ below 2.2 mT and increase $a_{\beta\text{F}}$ above 2.5 mT according to the literature.^{12, 19} Along the same reasoning obtaining (IV) from radical (IX) would lead to a larger domain and is not discussed here. Conversely starting from (IX) is more relevant to get the

parameter ranges for radical (V) as the domain is more restrained: $a_{\alpha F}$ (> 10.5 mT) and $a_{\beta H}$ (< 1.43 mT) (Table 2). Most of the cases, Gaussian lineshapes were used to simulate radicals. Only, Kuzuya et al.¹² used instead a pure Lorentzian lineshape for end-chain radicals but in their case the anisotropic component was taken into consideration contrary to the other researchers. Since anisotropy is ignored here, Gaussian lineshape was preferred. The linewidth of the end chain-radicals such as radicals (IV), (V), (VIII) and (IX) should be smaller than those of mid-chain radicals (I), (II) and (III) (< 1.7 mT) because of their higher mobility and the averaging effect on each conformational positions.²⁰

I.2.3. SIGNAL SIMULATION

According to this survey, the starting parameters fed into the simulation of the overall spectrum are reported in Table 3. When a parameter was submitted to automatic adjustment the starting value is provided on its side in parenthesis. Note that the linewidths were kept constant for mid-chain radicals (I), (II) and (III) and only adjusted for end-chain radicals (IV) and (V). A very good fit quality obtained from the Spearman's rank correlation coefficient, $\rho = 0.99914$, was reached adjusting all the other parameters. The g factors were started with all the same value 2.004 and undergone very little change as expected for $S = \frac{1}{2}$ s-p type of radicals.

Table 3. Parameters used to fit the ESR signal of irradiated PVDF. The values used as starting variables as discussed in the text are provided in parenthesis.

Radical	Lineshape ^a	Linewidth mT	α -HSC ^b mT	β -HSC ^b mT	g factor	Intensity %
(I)	L	1.7	-	-	2.0046 (2.003)	7.4 (20)
(II)	G	1.7	2.3 (2.3)	4.25 (4.3)	2.0048 (2.004)	51.8 (20)
(III)	G	1.7	10.9 (10.0)	2.5 (2.0)	2.0036 (2.004)	14.9 (20)
(IV)	G	1.0 (1.2)	1.45 (1.5)	2.3 (2.0)	2.0037 (2.004)	24.1 (20)
(V)	G	1.0 (1.2)	10.7 (10.5)	0.5 (1.0)	2.0018 (2.004)	1.8 (20)

^a L stands for Lorentzian and G for Gaussian; ^b Values for equivalent nuclei in same position.

Figure 3 shows the result of the best fit assuming the approximations on linewidths and ignoring the effect on the γ -positions that are implicitly included in the apparent linewidth and expected negligible. The simulation residue has been estimated and is smaller than 5% (Figure S1). Taking into account coupling constants in γ -position or considering Lorentzian lines instead of Gaussian ones for radicals (II) (III) (IV) and (V), did not lead to any improvement on the simulation spectrum (in terms of correlation coefficient/ data not shown).

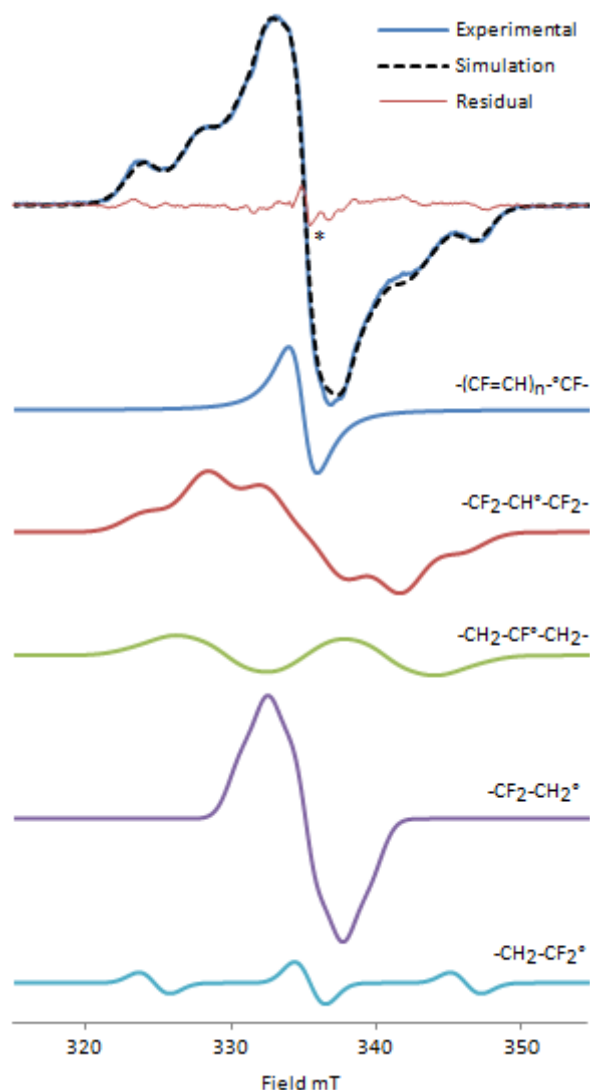


Figure 3. Experimental, simulated and residual spectra of γ -irradiated PVDF powder; each ESR contribution of (I), (II), (III), (IV) and (V) are provided with the intensity corresponding to the fit and from above to bottom, respectively. The position of the radical associated to the irradiated ESR quartz tube is indicated by a star (Figure S2).

Each of the five simulated signals is presented on Figure 3. The first remark is that a successful fit was achieved using the same linewidth for mid-chain radical (I) (II) and (III) as proposed above. The parameters obtained for (II) matches well those reported previously,^{24, 28} setting a landmark for the present approach. The simulation of radical (III) with the same linewidth of 1.7

mT fixed for (I) and (II) allows us to estimate both $a_{\alpha}(F) = 10.9$ mT and $a_{\beta}(H) = 2.5$ mT for the first time. The value for $a_{\alpha}(F)$, which is clearly smaller than the previous estimation (18 mT) that neglects $a_{\beta}(H)$ ^{29, 30} appears more reasonable according to the discussion based on comparison with perfluorinated and perhydrogenated analogues. The simulation also confirms that the linewidth of end-chain radicals (IV) and (V) are reasonably approximated as being equal and found smaller (1 mT) than for mid-chain radicals which is consistent with the argumentation on dynamics and narrowing effect. Again, all the HSC and g values of the fit remain in the range discussed above in comparison with their F and H analogues. All these results strongly support the physical meaning of the actual simulation. Another point to discuss may be the g-factor of species (V) that appears smaller compared to the other ones. This may not be real and may result from an artifact of simulation with regard to the small contribution of this signal (1.9 %) and the low accuracy on this value (Indeed, the quality factor remains excellent by fixing $g = 2.004$ for this species ($\rho = 0.998$)). Finally, the residue may contain signals that were not fitted. Looking at the little features centered in the spectrum one may find six lines split by 6 to 7 mT that could account for dienyl radical, i.e., $-(CF = CH)_2 - \dot{C}F -$. Though this is a reasonable possibility, including this species in the fit would be questionable with regard to the intensity of such a signal in comparison with the residue.

I.2.4. MODEL CONSISTENCY

The consistency of the model can also be verified with regards to the relative concentration of each radical that reflects their chemical stability. The rationale is a higher stability for a higher delocalization of the electron along the carbon chain. A second source of stabilization is a lower statistic of recombination due to the radical localization. Indeed, it is well known that PVDF mainly suffers crosslinking compared to chain scission upon irradiation.⁶ In our conditions, the gel content, obtained by sol-gel analysis with DMF, is 70 wt%. This value is the same range as others reported for comparable irradiation dose, as this parameter is known to drastically affect the gel content.⁶ As a consequence, radicals embedded in polymer segments between two crosslinks such as mid-chain radicals are less mobile and provide lower statistics of recombination, therefore a higher stability, than end chain ones. Moreover, radicals centered on fluorinated carbon are less stable than their analogues centered on hydrogenated carbon. This is verified by a higher concentration of (II) versus (III) and also of (IV) versus (V) for mid-chain and end-chain radicals, respectively. Again comparing end-chain radicals versus mid-chain radicals, a higher concentration of (II) versus (IV) and of (III) versus (V) is obtained, consistently with the mobility effect. As a consequence the two dominating species are (II) and (IV) accounting for 75 % of the overall species. Interestingly, the polyenyl radicals which are known to be the most stable species because of the mesomeric effect represents

less than 10 % of the radical population after irradiation. This can be explained by the irradiation dose used here (150 kGy) in comparison with the dose needed to generate high concentration of polyenyl radicals (>500 kGy).²¹

The robustness of the simulation is tested on an irradiated PVDF sample on which annealing was applied for different times at a given temperature, and its effect on each radical concentration was monitored using ESR measurements operated in similar conditions as above. This produces samples with different relative radical concentrations due to their different chemical reactivity. Here the selected temperature was 373K, well below the melting temperature of the PVDF, and the ESR spectra were recorded up to 120 min. The simulation was performed with the same ESR parameters as reported in Table 3 while only intensities were allowed to vary. Fits with good quality were obtained, providing the evolution of each radical (Figure 4). As a first observation, the total radical concentration decreases down to an apparent threshold value of ca. 15 % of the initial concentration. Since such a threshold seems to be temperature dependent according to a value of 25% previously reported for a lower annealing temperature of 333K,³⁰ it is likely related to the internal dynamics of the chains within the polymer where recombination is somehow limited. Moreover, it is apparently not related to the level of crystallinity but likely due to the crosslinking level. Second, the dominant species remains the mid-chain radical (II) centered on H-bearing carbon even after reaching the threshold conditions (43% of the overall radical concentration against 29 % for radical (I)). Note that radical (IV) which concentration decays relatively fast still accounts for about 26 % of total concentration from 30 min and longer. If one assumes exponential concentration decay, the concentration profile can be fitted taking into account a threshold value for each species. The resulting thresholds are 2.3 ± 0.2 , 5.3 ± 0.5 , 0.5 ± 0.2 , 3.7 ± 0.3 and $0.08 \pm 0.08\%$ for (I), (II), (III), (IV) and (V), respectively, for a total value of 12.6 ± 2.0 % close to the value already obtained at 30 min from Figure 4 (see calculation in SI and Figure S4). The half-life time for each species at 373K was computed and the values are gathered in Table 4.

Table 4. Calculated half-life time for each radical.

Radical	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
Half-life time (min)	17 ± 3.4	5.4 ± 0.9	3.8 ± 1.9	4.5 ± 1.9	4.9 ± 2.8

As expected, it is confirmed that the polyenyl species (I) are very stable radicals as their half-life time is the largest one. Note that $t_{1/2}$ for (V) is not accurate enough to be considered as larger than the ones for (III) or even (IV). Apart radical (I) that is a secondary product formed by HF elimination from radicals (II) and (III), the stability order follows the relative concentration observed

before annealing. Another interesting point of this study relies on the definitively smaller stability and concentration of (V) compared to (IV) which at first sight can be surprising as these radicals are formed by a homolytic scission of the $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ bond and thus should present an identical concentration. This indicates that radical (V) reacts, probably rapidly, not only with its cutting counterpart (IV) (which would lead to an increase in the mean molecular weight of the chain) but also with radical (III) and (II), which corresponds to a crosslinking reaction. The consecutive possibility to increase the gel content of PVDF upon annealing will be presented in a forthcoming report. The higher reactivity of the F-bearing mid-chain radical (III) when compared to its H-bearing counterpart (II), as demonstrated by a much lower concentration of the former at any moment of the process might explain the relatively high concentration of radicals (IV) remaining after the fast decay down to a threshold value of $3.7 \pm 0.3 \%$ (26% of total remaining radicals at 373K).

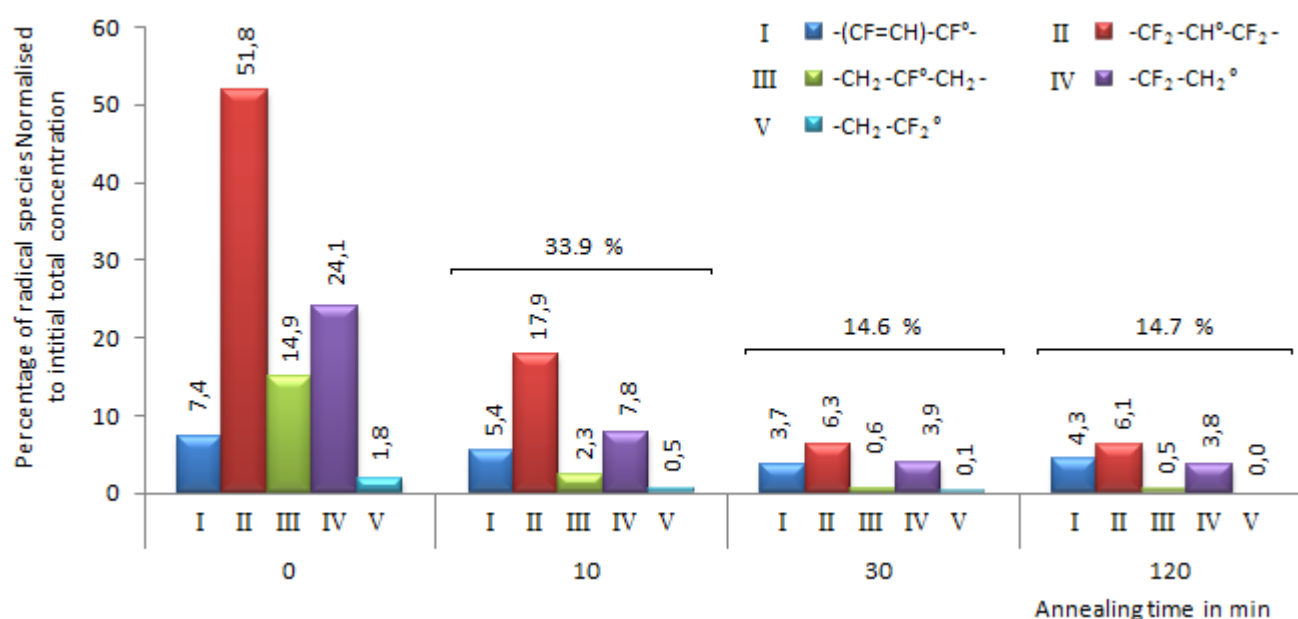


Figure 4. Evolution of each radical species in γ -irradiated PVDF upon annealing at $T = 373\text{K}$ as a function of time. Proportions are normalized by the initial amount of radicals (at $t = 0$) and given as label for each species.

CONCLUSION

The ESR simulation proposed here was based on a thorough literature survey including the five most important radicals expected in irradiated PVDF. Despite the complexity of the signal, a minimal number of parameters have been validated leading to a robust model that is consistent not only with the physical spectroscopic parameters but also with the chemical stability of each species. A better description of the ESR parameters was proposed including the hyperfine splitting constants nuclei in β position of mid chain (III) and end-chain radicals (IV) and (V) which were not reported yet in the literature. In addition, the present model provides the possibility to monitor the evolution of each radical concentration upon a chemical process as illustrated here with a study of annealing at 373K that allows the determination of their individual half-life time, which are comprised between 17 and 4 minutes. The present methodology can be applied to many other studies such as irradiation dose effect, post synthesis polymer chemical modifications on many other polymers and copolymers or their mixtures.

REFERENCES

1. Alpen, E. A. *Radiation Biophysics*, 2nd ed.; Academic Press, 1997.
2. IAEA. *Advances in radiation chemistry of polymers, Proceedings of a technical meeting of IAEA, Notre-Dame Indiana, 13-17 Sept. 2003*; IAEA Ed.: Vienne, 2004.
3. Dawes, K.; Glover, L.; Vroom, D. The Effects of Electron Beam and γ -Irradiation on Polymeric Materials. In *Physical Properties of Polymers Handbook*; Mark, J. E., Ed.; Springer: New York, 2007; pp 867-887.
4. Schilck, S., Ed. *Advanced ESR methods in polymer research*; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2006.
5. Ameduri, B. From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (12), 6632-6686.
6. Lyons, B. J. Radiation Crosslinking of Fluoropolymers – A Review. *Radiat. Phys. Chem* **1995**, *45* (2), 159-174.
7. Rosenberg, Y.; Siegmann, A.; Narkis, M.; Shkolnik, S. Low Dose γ -Irradiation of some Fluoropolymers: Effect of Polymer Chemical Structure. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *45* (5), 783-795.
8. Makuuchi, K.; Masaharu, A.; Toshihiko, A. Effect of Evolved Hydrogen Fluoride on Radiation-Induced Crosslinking and Dehydrofluorination of Poly(vinylidene Fluoride). *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1976**, *14* (3), 617-625.
9. Siegel, S.; Hedgpeth, H. Chemistry of Irradiation Induced Polytetrafluoroethylene Radicals: I. Re-examination of the EPR Spectra. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46* (10), 3904-3912.
10. Matsugashita, T.; Shinohara, K. Electron Spin Resonance Studies of Radicals Formed in Irradiated Polytetrafluoroethylene. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35* (5), 1652-1656.
11. Allayarov, S. R.; Mikhailov, A. I.; Barkalov, I. M. Analysis of the ESR Spectra of the $\sim\text{CF}_2\text{CFCF}_2\sim$ Macroradical Trapped in a γ -Irradiated Polytetrafluoroethylene Matrix at 77 K. *High Energ. Chem.* **2000**, *34* (3), 141-144.
12. Kuzuya, M.; Ito, H.; Kondo, S. I.; Noda, N.; Noguchi, A. Electron Spin Resonance Study of the Special Features of Plasma-Induced Radicals and Their Corresponding Peroxy Radicals in Polytetrafluoroethylene. *Macromolecules* **1991**, *24* (25), 6612-6617.

13. Allayarov, S. R.; Gordon, D. A.; Kim, I. P. Radiolysis of n-perfluoroalkanes and polytetrafluoroethylene. *J. Fluorine Chem.* **1999**, 96 (1), 61-64.
14. Allayarov, S. R.; Konovalikhin, S. V.; Olkhov, Y. A.; Jackson, V. E.; Kispert, L. D.; Dixon, D. A.; Ila, D.; Lappan, U. Degradation of γ -irradiated linear perfluoroalkanes at high dosage. *J. Fluorine Chem.* **2007**, 128 (6), 575-586.
15. Shiotani, M.; Persson, P.; Lunell, S.; Lund, A.; Williams, F. Structures of Tetrafluorocyclopropene, Hexafluorocyclobutene, Octafluorocyclopentene and Related Perfluoroalkene Radical Anions Revealed by Electron Spin Resonance Spectroscopic and Computational Studies. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110 (19), 6307-6323.
16. Klimova, M.; Tino, J.; Borsig, E.; Ambrovic, P. The Effect of Crosslinking on the Reactivity of Free Radicals in Isotactic Polypropylene. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1985**, 23 (1), 105-111.
17. Kuzuya, M.; Yamashiro, T.; Kondo, S. I.; Sugito, M.; Mouri, M. Plasma-induced surface radicals of low-density polyethylene studied by electron spin resonance. *Macromolecules* **1998**, 31 (10), 3225-3229.
18. Zhou, W.; Zhu, S. ESR Study of Peroxide-Induced Cross-Linking of High Density Polyethylene. *Macromolecules* **1998**, 31 (13), 4335-4341.
19. Allayarov, S. R.; Konovalova, T. A.; Waterfield, A.; Focsan, A. L.; Jackson, V.; Cracium, R.; Kispert, L. D.; Thrasher, J. S.; Dixon, D. A. Low-temperature fluorination of fluoro-containing polymers EPR studies of polyvinylidene fluoride and the copolymer of tetrafluoroethylene with ethylene. *J. Fluorine Chem.* **2006**, 127, 1294-1301.
20. Gerson, F.; Huber, W. *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2003.
21. Helbert, J. N.; Wagner, B. E.; Poindexter, E. H.; Kevan, L. Matrix ENDOR of polyenyl radicals in polymers. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1975**, 13 (14), 825-834.
22. Ohnishi, S. I.; Ikeda, Y.; Sugimoto, S. I.; Nitta, I. On the ESR Singlet Spectra Frequently Observed in Irradiated Polymers at a Large Dose. *J. Polym. Sci.* **1960**, 47 (149), 503-507.
23. Seguchi, T.; Tamura, N. Electron Spin Resonance Studies on Radiation Graft Copolymerization. I. Grafting Initiated by Alkyl Radicals Trapped in Irradiated Polyethylene. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1974**, 12 (18), 1671-1682.
24. Goslar, J.; Hilczer, B.; Smogor, H. Radiation-Induced Modification of P(VDF/TrFe) Copolymers Studied by ESR and Vibrational Spectroscopy. *Appl. Magn. Reson.* **2008**, 34 (1-2), 37-45.
25. Betz, N.; Petersohn, E.; Le Moël, A. Free Radicals In Swift Heavy ion Irradiated Fluoropolymers: An Electron Spin Resonance Study. *Radiat. Phys. Chem.* **1996**, 47 (3), 411-414.
26. Betz, N.; Petersohn, E.; Le Moël, A. Swift heavy ions effect in fluoropolymers: radicals and crosslinking. *Nucl. Instrum. Meth. B* **1996**, 116 (1-4), 207-211.
27. Kasser, M. J.; Silverman, J.; Al-Sheikhly, M. EPR Simulation of Polyenyl Radicals in Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene. *Macromolecules* **2010**, 43 (21), 8862-8867.
28. Goslar, J.; Hilczer, B.; Smogor, H. ESR Studies of Fast Electron Irradiated Ferroelectric Poly(Vinylidene Fluoride). *Acta Phys. Pol. A* **2005**, 108 (1), 89-94.
29. Aymes-Chodur, C.; Betz, N.; Porte Durrieu, M. C.; Baquey, C.; Le Moël, A. A FTIR and SEM Study of PS radiation grafted fluoropolymers : influence of the nature of the ionizing radiation on the film structure. *Nucl. Instrum. Meth. B* **1999**, 151, 377-385.
30. Aymes-Chodur, C.; Esnouf, S.; Le Moël, A. ESR Studies in γ -irradiated and PS-Radiation-Grafted Poly(vinylidene fluoride). *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2001**, 39, 1437-1448.
31. Iwasaki, M.; Toriyama, K.; Sawaki, T.; Inoue, M. Electron Spin Resonance of γ -Irradiated Tetrafluoroethylene-Hexafluoropropylene Copolymers. *J. Chem. Phys.* **1967**, 47 (2), 554-559.
32. Dargaville, T. R.; Hill, D. J. T.; Whittaker, A. K. An ESR study of irradiated poly(tertrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether) (PFA). *Radiat. Phys. Chem.* **2001**, 62 (1), 25-31.
33. Zhao, Y.; Wang, M.; Tang, Z.; Wu, G. ESR study of free radicals in UHMW-PE fiber irradiated by gamma rays. *Radiat. Phys. Chem.* **2010**, 79 (4), 429-433.
34. Hill, D. J. T.; Mohajerani, S.; Pomerya, P. J.; Whittaker, A. K. An ESR study of the radiation chemistry of poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) at 77 and 300 K. *Radiat. Phys. Chem.* **2000**, 59 (3), 295-302.

35. Rasoul, F. A.; Hill, D. J. T.; George, G. A.; O'Donnell, J. H. A study of a simulated low earth environment on the degradation of fep polymer. *Polym. Advan. Technol.* **1998**, 9 (1), 24-30.
36. Iwasaki, M.; Toriyama, K. Photoinduced and Thermal Radical Conversions in γ -Irradiated Copolymers of Tetrafluoroethylene and Hexafluoropropylene as Studied by Electron Spin Resonance. *J. Chem. Phys.* **1967**, 47 (2), 559-563.
37. Toriyama, K.; Iwasaki, M. Change with Temperature of the Electron Spin Resonance Spectra of $\sim\text{CF}_2\text{-CF}_2^\circ$ Trapped in Irradiated Polytetrafluoroethylene. *J. Phys. Chem.* **1969**, 73 (9), 2919-2924.
38. Duling, D. R. Simulation of Multiple Isotropic Spin Trap EPR Spectra. *Journal of Magnetic Resonance, Series B* **1994**, 104 (2), 105-110.
39. Duling, D. R. Simulation of Multiple Isotropic Spin Trap EPR Spectra. *J. Magn. Reso. Ser. B* **1994**, 104 (2), 105-110.

SUPPORTING INFORMATION

ESR generality

According to Gerson et al.,¹ the isotropic hyperfine splitting constant a is given by:

$$a = \frac{2}{3} \mu_0 \mu_N g_N \rho_N$$

With μ_0 the permeability of vacuum, μ_N the nuclear magneton, g_N the g factor of nucleus and ρ_N the spin density. Nuclear magneton can be defined as follow:

$$\mu_N = \frac{h\gamma_N}{2\pi g_N}$$

Where h is the Planck constant and γ_N the gyromagnetic ratio of nucleus.

Hyperfine splitting constants can be expressed as a function of gyromagnetic ratio and spin density.

$$a = cte. \gamma_N \rho_N$$

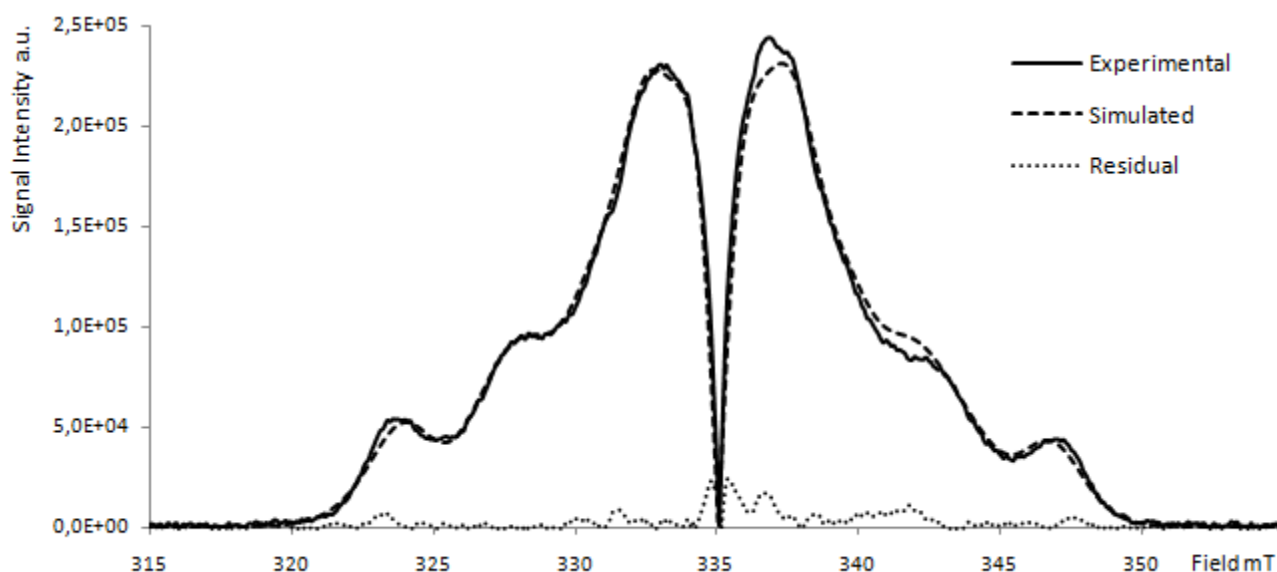


Figure S1. Absolute value of the experimental, simulated and residual spectra used to estimate the residual weight compare to the overall signal. This calculation provides a value of 5 % that is overestimated according to this method of evaluation. (The double integration of the residual was not a satisfying approach since a baseline correction was too delicate to apply).

The signal of irradiated tube in quartz is represented on Figure S2. Correction on the experimental spectrum is obtained by a simple algebraic subtraction of irradiated quartz signal from experimental datum.

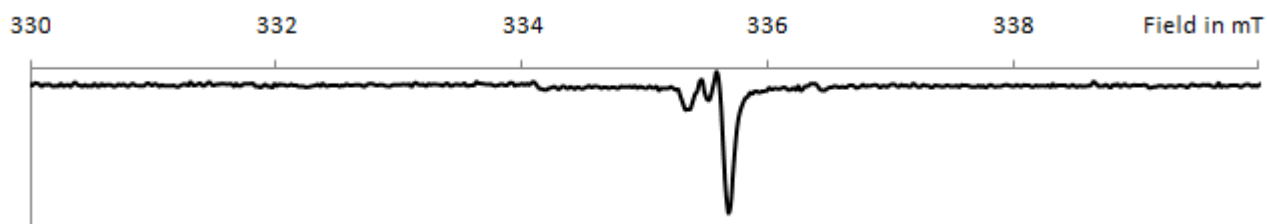


Figure S2. ESR signal of irradiated tube in quartz without the polymer.

Signal integration is performed on experimental data after correction of quartz signal. A baseline correction using an arctangent curve is applied to have a correct integral as shown in Figure S3.

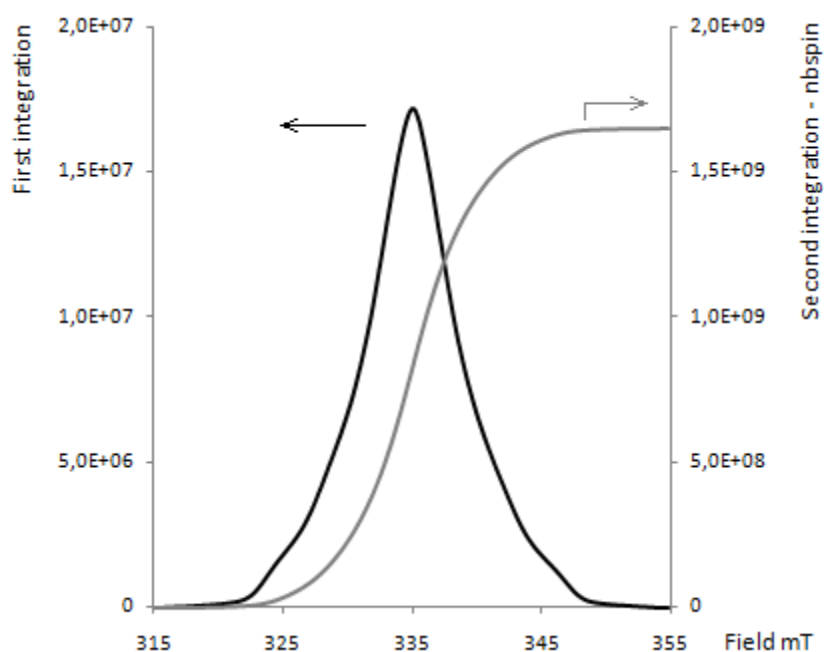


Figure S3. First and second integration of the experimental ESR signal.

Concentration decay estimation:

Knowing that there is a part of the radicals that is stable for rather long time (several hours) even under annealing at 373K, the rate of decay was estimated only for species undergoing fast decay below 30 minutes. Therefore, the data were reported as the difference of concentration at time t , $[R(i)]_t$, minus the concentration at time longer than 30 minutes $[R(i)]_f$. The concentration of long lasting species $[R(i)]_f$ was obtained by trial and error method, trying to get a linear curve of the plot of $\ln([R(i)]_t - [R(i)]_f)$ versus time for each species $R(i)$ (Figure S4).

The mathematical fit for the linearization on the three first points was good enough and taking into account the concentration after 120 minutes led to inconsistencies:

$$\ln([R(i)] - [R(i)]_f) = \frac{-t}{\tau} + \ln([R(i)]_i - [R(i)]_f)$$

$$t_{1/2} = \tau \cdot \ln(2)$$

with the initial radical concentration at time 0, $[R(i)]_i$, the mean-life time decay τ and the half-life time $t_{1/2}$

Table S1. Results of the fit obtained with the 3 first experimental points:

Radical	$1/\tau \text{ min}^{-1}$	$[R(i)]_i - [R(i)]_f$	R(quality)	$[R(i)]_f \%$	$t_{1/2} \text{ min}$
(I)	0.0409	1.6182	0.9997	2.2	17
(II)	0.1278	3.8283	0.9997	5.3	5.4
(III)	0.1807	2.5569	0.9999	0.5	3.8
(IV)	0.1537	2.9886	0.9999	3.7	4.5
(V)	0.1411	0.5479	0.9999	0.08	4.9

Accuracy was obtained using both extreme values of the accuracy range on the radical concentration determined from the simulation.

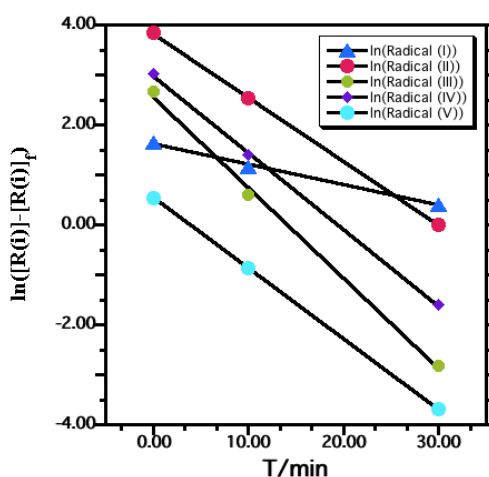


Figure S4. Variation of $\ln([R(i)] - [R(i)]_f)$ as a function of time. (see SI text for assumption and calculation)

References

1. Gerson, F.; Huber, W. *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2003

II. EFFECT OF DOSE AND SUBSEQUENT ANNEALING ON RADICALS DISTRIBUTION IN γ -IRRADIATED PVDF AS QUANTITATIVELY MONITORED BY ESR: CORRELATION BETWEEN NETWORK FEATURES AND RADICAL TYPE.

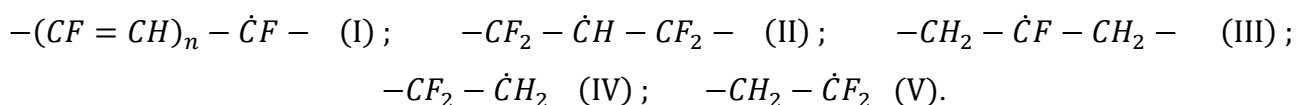
A simulation model which takes into account the molecular structure, the localization and the chemical environment of radicals is used to quantitatively monitor the five radical species generated on PVDF upon γ -irradiation at different dose ranging from 100 to 500 kGy. While from 150 kGy to upper dose the overall concentration of radicals is similar, the distribution differs due to their chemical structure and localization (mid-chain versus end-chain). The changes obtained with an annealing at 373K on the total amount of radicals and in the relative proportions of each species are presented. The observed differences are not only related to intrinsic reactivity of radicals but also to the characteristics of the network (gel fraction, crosslinking density) obtained along radiation, as the mobility of polymeric segments is all the more reduced with increasing dose.

INTRODUCTION

For several years, extensive work has been devoted to the radiolysis of fluoropolymers.^{1,2} Initially focused on perfluorinated polymers such as poly(tetrafluoroethylene) (PTFE), studies have rapidly been expanded to the entire family of fluoropolymers due to the large scope of applications they can cover. The radiolysis mechanisms are therefore well known: they involve the formation of radical species during the irradiation as a result of bond scissions. Once formed, these transients can follow different chemical paths such as crosslinking, internal rearrangements etc... The ratio between crosslinking and scission efficiencies reflects the ability of the polymer to form a network or otherwise to deteriorate mainly as a result of a decrease in molecular weight. PVDF is one of fluoropolymers that principally leads to a network when submitted to γ -radiation.¹ This ability to crosslink upon irradiation without the use of any reactants or solvent represents an interesting alternative for the modification of pristine materials when considering some specific applications, for which for example, excellent physicochemical affinity with a given liquid medium as well as a preservation of the dimensional integrity is required.

However, both the gel fraction and the cross-linking density resulting from irradiating PVDF depend on experimental conditions such as irradiation dose and dose rate, thermal history and environment. A conjunction of many reasons can be put forward to explain these results, such as concentration of radicals able to favor cross-linking, diffusion or mobility effects etc... At the same time, the global concentration of radicals generated onto PVDF also depends on these parameters. It is actually difficult to precisely study all the reactions involved, as the free radical mechanisms that occur during radiolysis of polymers are complex. Indeed, the generated radicals are numerous, even for simple polymer such as polyethylene, which makes the direct and detailed study of the future of all radicals challenging.

Although most of the reactions consuming radicals are quite fast, transients can survive for hours in semi-crystalline polymers such as PVDF which makes it possible to probe free radicals by electron spin resonance (ESR): in addition to a quantitative determination of the generated radicals, it allows determining the contribution of each species if their respective ESR parameters are known. Experimental ESR spectra of several paramagnetic species are superimposed and the most common way to interpret these complex spectra is to simulate them. However, this approach needs a *priori* knowledge of simulation parameters for all the involved species, which are generally not or only partly known. In the case of PVDF, several authors tried to attribute ESR spectrum to one given radical by varying the experimental conditions (radiation sources or others). According to simple energetic considerations^{1,3}, each bond of the VDF repeating unit can be broken when the polymer is exposed to γ -radiation. Bond scission can lead to five different free radicals as suggested by Makuuchi⁴ but no study on the irradiation of PVDF has simultaneously presented the ESR signals of these five species.



In a previous work⁵, we have reported an ESR simulation model of free radicals in γ -irradiated high molecular weight PVDF. Simulation parameters of radicals (I)⁶⁻¹⁰ and (II)^{9,11} were directly retrieved from reported data, while for radicals (III) to (V), they were derived from a thorough literature studies of the parameters used to simulate ESR signal of fluorocarbon and perhydrogenocarbon radicals. This model takes into account the molecular structure, the localization and the chemical environment of each radical, that is to say the atoms present on the α and β positions of the radical. These parameters principally came from studies conducted on irradiated PTFE¹²⁻¹⁵ or on perfluoroalkanes¹⁶⁻¹⁹, or on ethylene/tetrafluoroethylene copolymers (ETFE).²⁰ This model was applied to the quantitative monitoring of radicals remaining on a PVDF sample exposed

to 150 kGy and subsequently annealed at high temperature for different time. The spectroscopic parameters based on the electron displacement under bond polarization driven by electronegativity differences strongly support the physical meaning of the simulation. Once these parameters settled, the quantitative monitoring of each generated species is rendered possible, and the values obtained actually reflects their chemical stability based on the delocalization of the single electron (inductive and mesomeric effects) and the mobility of the radical (mid-chain versus end-chain radical). This allowed us ordering the different radicals according to their reactivity through the determination of their half-life time. Using our model, it is now possible to quantitatively monitor the different radical species as a function of any experimental parameter, such as the irradiation dose. Moreover we looked at the distribution of radicals priority generated with exposure to different doses and subsequently annealed at high temperature. The distribution of radicals turns out to be different even when the concentration of radicals was initially identical. This is related to the network characteristics, investigated by sol-gel analyses.

II.1.EXPERIMENTAL SECTION

II.1.1. MATERIALS

Commercially available PVDF sample (reference K741) with molecular weight of 110 kg.mol⁻¹ was provided by Arkema, France. 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) from Aldrich was dissolved in chloroform to build a calibration curve for ESR.

II.1.2. METHODS

Powdered PVDF was introduced into 5mm Suprasil quartz ESR tubes mounted with a glass valve. Samples were vacuumed at ambient temperature, intermittently purged with argon and finally kept under argon atmosphere. The mounted tubes were placed into another vacuum bell under argon to prevent from any oxygen contamination. Irradiations were carried out using an industrial ⁶⁰Co gamma source at room temperature (300 K) with dose rate of 0.7 kGy.h⁻¹. Irradiated samples were then kept at 255 K until they were rapidly studied to prevent a radical decay. Films of PVDF used for UV-vis analysis were made by extrusion process.

ESR spectra were recorded on a Bruker ELEXSYS E500 spectrometer operating in the X band microwave frequency range with a liquid nitrogen temperature controller. All spectra were acquired at 255 K using a modulation of amplitude of 0.1 mT, a frequency modulation of 100 kHz, an optimum microwave power of 1.013 mW, a received gain of 60 dB, a center field of 335 mT, a

sweep width of 40 mT, a conversion time of 655.36 ms, a corresponding time constant of 81.92 ms to avoid distortion of signal, and a resolution of 2048 points. In these conditions, only one scan was sufficient to have a good signal to noise ratio. Residual quartz signal was removed by a simple subtraction. For this, a reference tube free of PVDF was irradiated in the same conditions of atmosphere and dose, and the ESR signal was recorded. In order to investigate the effect of annealing on the overall radical concentration and the evolution of the ESR spectra, samples were heated during different times at 373 K. Radical concentrations were calculated from the double integration of the first absorption derivative spectrum.

UV-visible measurements were made using a PerkinElmer Lambda 35 UV/VIS spectrometer between 190 to 900 nm. A window frame was made in aluminum to hold the polymer film. Each sample was first analyzed before irradiation to make its own background. UV-Vis samples were introduced with their aluminum frame into Schlenk flask and stocked under argon for the irradiation process.

Sol-gel analyses were performed with DMF. Around 1 g was taken from dumbbell specimen and introduced in a closeable flask. Sample weight was determined accurately (w_i) and a large excess of solvent (60 mL) was introduced. Samples were heated at 353K during 48 h to allow the complete extraction of the soluble component. Swollen gels were carefully wiped with a tissue then weighted (w_g). The solvent was then evaporated under vacuum for 24 h at 373K to determine the weight of dried gel (w_{dg}). The gel content (% gel) and the solvent uptake (% sol) were calculated using the following equations:

$$\% \text{ gel} = \frac{w_{dg}}{w_i} \times 100 \quad \text{and} \quad \% \text{ sol} = \frac{w_g - w_{dg}}{w_{dg}} \times 100$$

II. 2. RESULTS AND DISCUSSION

II.2.1. EFFECT OF IRRADIATION DOSE.

The influence of the radiation dose ranging from 100 to 500 kGy was first evaluated. The progressive change of ESR spectra for γ -irradiated PVDF with irradiation dose is depicted in Figure 1a. Normalized intensities are presented for a better comparison. The first relevant information is the modification of the global shape of the signal as the dose increases. This progressive evolution reflects a change in the distribution of the radical species formed during the radiation process. Furthermore, it can be seen that the normalized intensity is also affected by the radiation dose. The evolution of the total concentration of free radicals is highlighted in Figure 1b. The radical concentration first increases with the radiation dose until it reaches a constant level. This result has

previously been reported by several authors and for different irradiation techniques.^{17, 21-24} The concentrations of radicals in PVDF irradiated at different dose are actually in good agreement with the data available in the literature.^{11, 21}

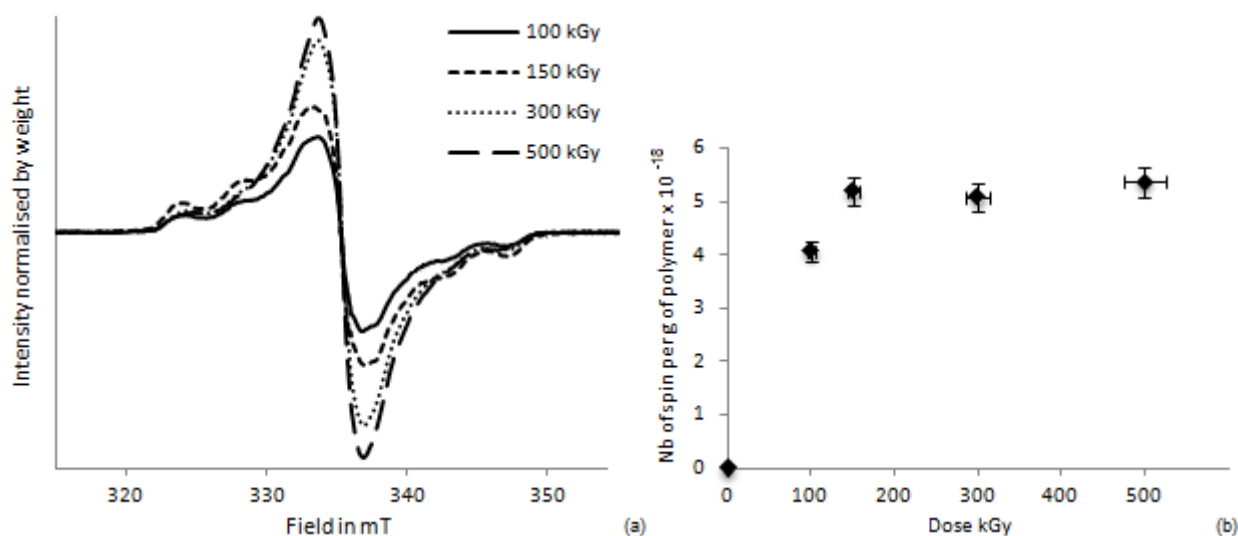


Figure 1. (a) Normalized ESR spectra of γ -irradiated high molecular weight PVDF and (b) Total concentration of spins per gram of polymer as a function of the dose (anaerobic conditions).

The threshold value is about $5.2 \cdot 10^{18} \text{ spin.g}^{-1}$. Considering the molecular weight of the VDF unit (64 g.mol^{-1}), this means that statistically one residual radical species stands every 1800 repeating units. This maximum radical concentration is reached in our case at nearly 150 kGy and is known to depend on the experimental conditions, especially the temperature at which irradiation is carried out²⁵ as it is directly related to macromolecular mobility.

The change in concentration is a consequence of the balance between the generation of radicals (which depends on the inherent radiation chemical yield from PVDF and corresponds to the initiation step of a classical radical mechanism) on the one hand and the termination reactions occurring all along the irradiation process on the other hand. This balance has been related to the distance between radicals.²⁹ Radicals are generated randomly in the material, and they can move in a given volume for a short period of time. For those which are close enough, radicals can recombine when two volumes interpenetrate; for low doses, the concentration of radicals is low and the distance between radicals is statistically high. At a given dose value, the radicals are getting closer and consequently a quasi-steady state for radical concentration is reached. This is all the more facilitated that PVDF readily cross-links upon irradiation.¹

Having in mind that five different radicals are generated upon irradiation, different termination reactions involving these species can occur, which extent will depend on the corresponding termination rate constant, on the concentration of radicals, on their mobility etc. Therefore, it appears as very interesting to point out the distribution of the radicals for different doses. The assumptions used to define the fitting parameters were recently presented in details.⁵ The relative percentages of

each species were the only authorized adjustment variables, while keeping the spectroscopic fitting parameters constant.

The model was thus applied to fit the ESR spectra of PVDF samples exposed to different doses, and the residuals, as the subtraction between the experimental and the fitting curves, were also determined (Figure S1). Some small deviations can be observed at the center of the spectra, with a higher residual when compared to signal intensity, while the simulation curves correlate well with experimental data on the wings. The imperfect subtraction of the signal from irradiated quartz tube and the high signal intensity on this spectral range explain the deviations. Residual signal cannot be fitted meaning that no more species is hidden in this signal. By the way, the part of the signal which is not considered in the fit, through quantization by integration of the residual in absolute value, remains low. The values are 4.8%, 5%, 5.1 % and 6.2 % for radiation dose of 100 kGy, 150kGy, 300 kGy and 500 kGy respectively. At the same time, the Spearman's correlation rank coefficient for all considered simulations are greater than 0.99. Refining the spectroscopic parameters (such as hyperfine coupling constants, linewidth, lineshape or g-position variables) by the WinSim program²⁶ do not lead to any improvement, neither a lowering of the residual nor a significant increase of the correlation parameter. Actually, decrease of the linewidth of polyenyl radicals (I) signal can be observed as the conjugation degrees of unsaturation increases, as previously reported by Ohnishi et al. in several polymers.⁷ In our case, as can be seen on the UV spectra measured for PVDF films irradiated at 150 and 500 kGy (Figure S2) not only an increase of the absorbance occurs but a bathochromic shift is also observed, both information pointing out that the number and the degree of unsaturation increase. This effect is also evidenced by a darkening of the samples which become brown-yellow when exposed to high radiation dose. The wavelengths of the observed maxima are in good agreement with the values reported in the literature, for dienes (227 nm) and trienes (272 nm) observed for fluoropolymer radicals. Moreover, a small bump can be distinguished at 350 nm, which might correspond to an even higher polyene structure, as it was observed for unsaturations generated in polyethylene.²⁷ High order unsaturated structures are actually more stable than diene and trienes and their formation is favored by successive dehydrofluorination processes.⁴ Back to the ESR model, it is reasonable to consider that fitting all the unsaturated species (dienes, trienes and so on) with a broad singlet will not affect the concentration given by the model.

The relative composition of radical species (expressed in percent) for different investigated dose is detailed in Figure 2. It highlights the increase of the part of stable species as the dose increases. The progressive changes of the absolute concentration of radicals per gram of PVDF are also provided on the same graph.

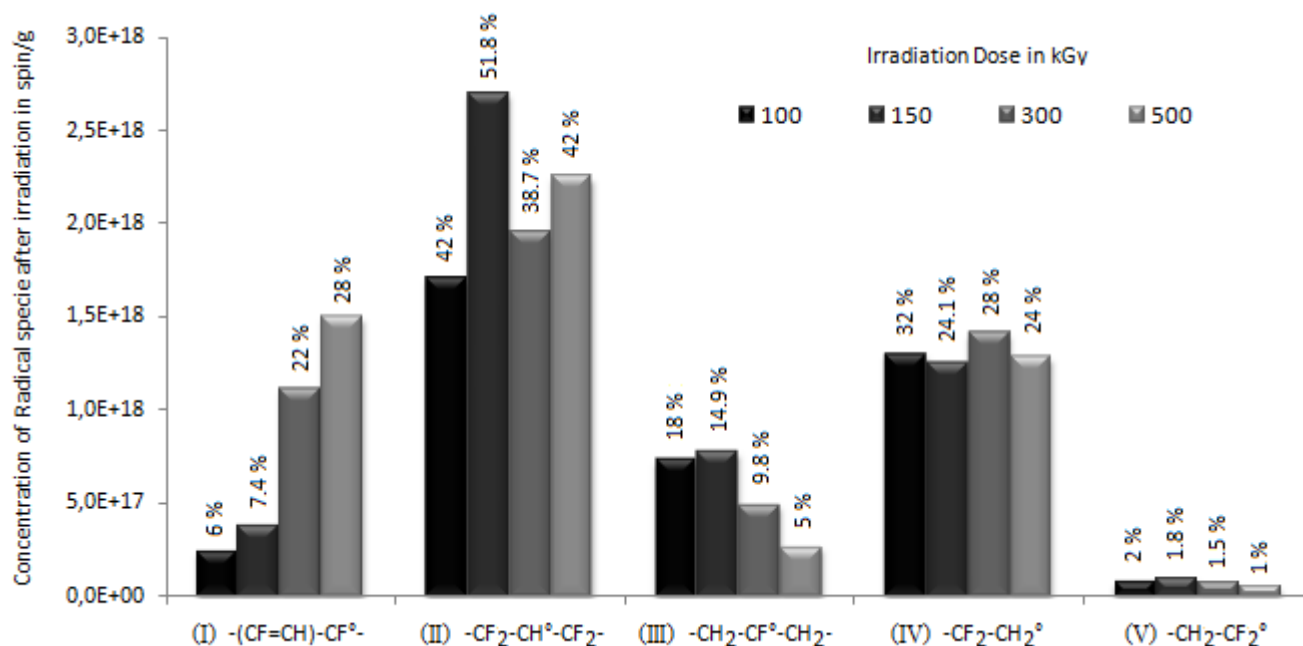


Figure 2. Evolution of the concentration of each radical species as a function of the radiation dose. (Concentration expressed as the number of spin per gram of polymer). The relative percentage of each species for a given dose is labeled.

Polyenyl radical (I) evolution is the most noticeable. The singlet signal of this species dominates the overall shape of the ESR spectra, with a significant increase of the signal intensity at the center of the field associated with the decrease of the intensity of the wings (Figure 1). This radical is not formed directly from irradiation of the pristine matrix, i.e. by a homolytic scission of a σ -bond. It results from successive dehydrofluorination of mid-chain radicals (II) and (III), a process which is favored by a more labile species in the β -position of a double bond. It can also be formed from a second phase of radical formation on the β -position of an unsaturated structure as it was presented by Kuzuya et al.²⁴ in the case of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer, or in the case of PVC by Costa et al.²⁸

The increase in proportion is principally due to the high stability of this species as explained by the mesomeric effect¹⁶ which is all the more important that the degree of conjugation increases. An increase of the absolute concentration is also noticeable. Indeed, polyenyl radicals are known to preferentially be formed at high radiation dose.²⁹ This increase is still observed even when the threshold in the overall concentration of radical species is reached i.e. at 150 kGy in our experimental conditions (Figure 1b). These radicals are thus formed at the expense of more reactive radicals and particularly at the one of the mid-chain radical (III) which absolute concentration decreases once the threshold is reached. It is complex to distinguish exactly which species are responsible for this increase, and how much they affect the proportion of the polyenyl radicals as possible reactions are numerous.

Methyne centered radical (II) represents the major component whatever the dose, with a relative proportion around 40% and more. This is explained by the structure of this radical. First, it is a mid-chain radical, which means that its mobility is lower than the one of an end-chain radical. Secondly, the radical is surrounded by two highly electron-accepting fluoromethylene groups. As a consequence, this radical represents the most stabilized species that can be directly formed upon the radiation process. By the way, the proportion of species (II) increases until the maximum overall concentration is reached. For higher irradiation dose, the proportion of this species is lower but remains constant around 40%. This difference observed between 150 and 300 kGy could be the result of a higher crosslinking efficiency, with the increase of gel fraction and crosslinking density (*vide infra*). The latter phenomenon necessarily implies the consumption of mid-chain radicals, and could statistically implies the ones which are readily available (comparatively to radicals (III)) and reactive (comparatively to radicals (I)).

Part of radical (III) gradually decreases with the increase in the radiation dose. Compared to radical (II), it is reasonable to consider that their mobility are the same, but the electronegative stabilization is in this case inverted. Radical is highly centered on the fluoromethyne group and there is no compensation from the hydrogens in the β position as in the case of perfluoroalkyl radical.⁵ As a result, radical (III) is very reactive and will then evolve, either through reaction all along the irradiation process (leading to crosslinking or branching), or through conversion into polyenyl radical, and thus much more easily than species (II).

Studies of end chain radicals show the influence of the chemical structure and the chain mobility as reported by Klimova et al.³⁰ By comparing radical (IV) to radical (II) on the one hand, and radical (V) to radical (III), on the other hand, the global concentration of end chain radicals is much lower than the one of resembling mid-chain species. Moreover, the difluoromethylene radical (V) is very reactive as shown by its low proportion and low concentration whatever the dose. The absolute concentration of end-chain radical (IV) is relatively constant and represents approximately 25 % of the overall species when the threshold is reached. It means that it has reached a quasi-steady state whatever the dose. Focusing on end-chain radicals, the proportion of radical bearing hydrogen in α -positions (radical IV) is higher than the one of radical bearing fluorine (radical V), proving that the former presents a higher stabilization and thus a lower reactivity. This can explain the large difference in concentrations for radicals (IV) and (V), while one could expect an identical concentration as these radicals are formed by a homolytic scission of the $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ bond. Moreover, radical (V) follows the same trend than radical (III), that is to say a progressive decrease of its relative proportion such that it represents only 1 % of the spectrum for high radiation dose, pointing out again its high reactivity.

II.2.2. EFFECT OF ANNEALING FOR PVDF INITIALLY IRRADIATED AT DIFFERENT DOSE.

As discussed in the first part, the total concentration of radicals generated in γ -irradiated PVDF increases with the dose (due to a favored step of initiation when compared to termination reactions) before a steady-state is reached, as proved by a constant concentration of radicals for a threshold value of 150 kGy. However, applying the fitting model at different doses showed that the proportion of radicals was different, due to mobility and reactivity constraints. Then, as the change in radical proportion upon annealing might also depend on the initial stage of the sample, the effect of annealing at 373 K has been studied independently for different radiation doses. This temperature was selected as it is sufficiently low regarding crystallization of high molecular weight PVDF and obviously melting temperatures, such that no significant modification in the degree of crystallinity is observed on this dose range. For any dose, the evolution of the ESR signals with the annealing time follows the same trend as the one previously reported for 150 kGy:⁵ the concentration of radicals rapidly decreases until 60 minutes, and then tends to a plateau. Moreover, the shape of the ESR signals is also affected until 60 minutes, and the spectra being then superimposed: a redistribution of radical species is thus anticipated along the first regime, as a relative greater decay of signal wings than centered signal is observed.

The results obtained after 60 minutes of annealing can be compared, firstly in terms of ESR shape (Figure 3a). As can be seen, two groups which resemble in shape and area, can be distinguished, the one for 100 and 150 kGy on the one hand, and for 300 kGy and 500 kGy on the other hand. Corresponding concentrations of radicals are depicted in Figure 3b. An increase is first noticed, and then the concentration levels off. At first sight, the differences observed between 150 kGy and 300 kGy appear all the more surprising than the concentrations before annealing were similar. If one compares the rate of residual radicals, while only 15% of radicals remain after annealing at 373K for a dose of 150 kGy, 30% of the radicals are still present in the sample for higher doses.

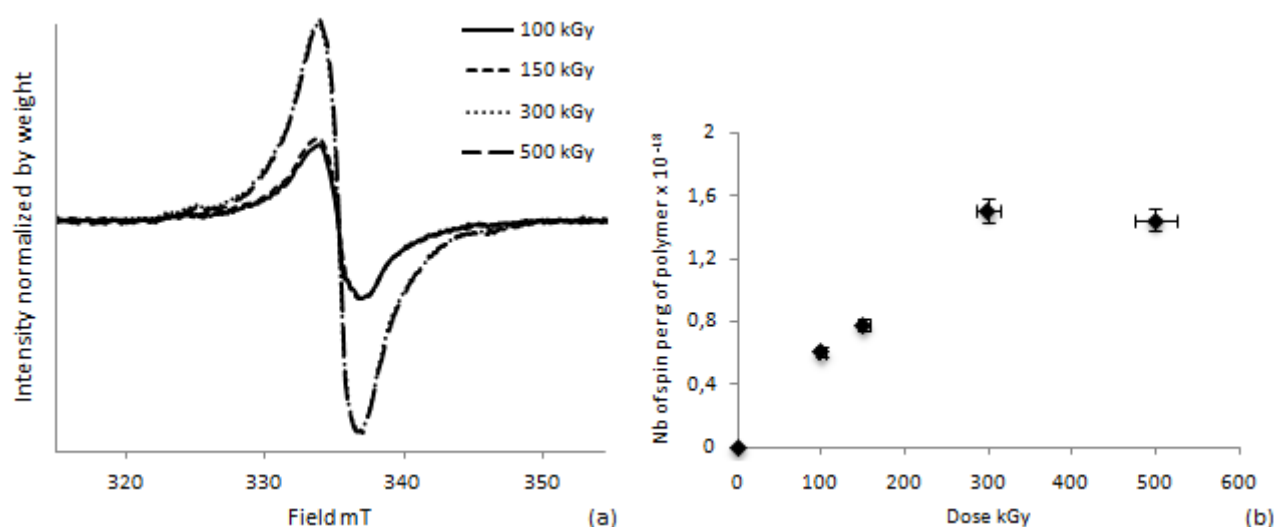


Figure 3. (a) Comparison of the first-derivative ESR spectra for PVDF samples irradiated at different dose followed by an annealing at 373K for 60 min– Intensity normalized by sample weight. (b) Total concentration of spins per gram of polymer as a function of the dose after an annealing time of 60 min.

These results cannot be explained only by the differences in the radical distribution before any annealing, and can rather be related to the difference in crosslinking density with the dose. The results of sol-gel analyses conducted in DMF are presented (Figure 4). These tests were performed in order to determine the gel content, and swelling tests were conducted to indirectly qualify the degree of crosslinking through volume expansion. Before comparing samples together, we first verified that the macroscopic behavior as evaluated by sol-gel analyses are not affected by annealing (Figure S3); the gel fraction and the solvent uptake were actually constant and equal to the ones before annealing. This confirms that crosslinking mainly occurs during the irradiation: annealing might contribute to the crosslinking of the polymer, but the impact of this stabilizing process on the features of the crosslinked material is scarce. From these results, it is reasonable to consider that the extent of crosslinking determined after annealing is an image of what was obtained before annealing.

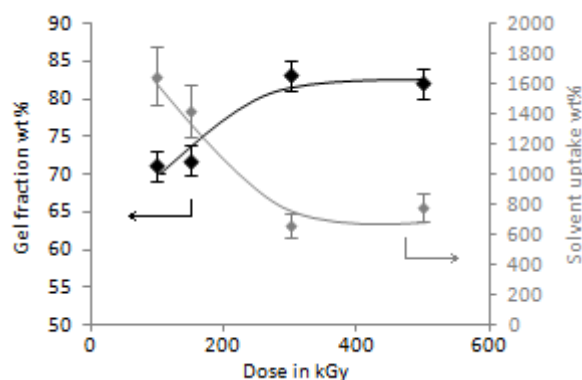


Figure 4. Gel fraction and solvent uptake obtained in DMF as a function of radiation dose.

The sol-gel results are presented in Figure 4. As can be seen, the gel fraction increases with the dose until 300 kGy and then levels off; at the same time the solvent uptake of the gel decreases until 300 kGy, due to a tighter network, and then remains constant. This indicates that more polymer chains are crosslinked concomitantly with a higher crosslinking density. Moreover, the increase of network density observed between two doses necessarily involves the consumption of mid-chain radicals, together with either another mid-chain radical (to form a so-called X-type crosslink) or with an end-type radical (to form a Y-type crosslink). As an indirect consequence, it also implies a reduction of mobility of polymer segments between two crosslinks, reducing the probability for radicals to meet. The large difference observed in solvent uptake at 150 kGy and 300 kGy (and higher dose) proves that a critical step has been overcome in this range. While the network is becoming somehow tighter, the reduction of mobility of polymer segments hampers the radicals from coupling, even if their intrinsic reactivity is high. This leads to a higher concentration of remaining radicals. This is actually in good agreement with the theory of the alkyl radical decay, for which it is usually assumed that limitation of alkyl radical recombination is caused by radical diffusion constraints in polymer matrix.²⁹ Furthermore, the loss of mobility is rather due to the chemical crosslinks than physical crosslinks (such as crystalline domains) since irradiation-induced crystallization is unlikely to occur in the range of dose investigated: actually, the crystallinity rate slightly increases with the dose up to 300 kGy but then dramatically decreases for higher values, as the damages caused in the crystalline part are too important.^{31, 32}

By using our fitting model, it is possible to quantify each radical species after annealing. Integration of the residual in absolute value are slightly higher for annealed samples than for non-annealed samples, mainly because the signal-to-noise ratio decreases significantly as the concentration of radicals lowers down. However, the simulated spectra are correctly fitting the experimental curves, as confirmed by Spearman's rank correlation parameters that are always greater than 0.98. (Integration of residual in absolute value is currently comprised between 7% and

10% and the fitted spectra are presented in Figure S4). The distribution of radicals remaining after 60 minutes of annealing at 373 K is given in Figure 5. Before comparing the distributions together, we can first point out that the part of polyenyl radicals has dramatically increased when compared to un-annealed sample (Figure 2). This confirms our previous statement that polyenyl radicals (I) are very stable species. For the other radicals, the distribution verifies the order based on reactivity and localization, as developed in the first part. Indeed, the parts of α -hydrogen radicals (II) and (IV) are higher than their respective α -fluoro counterparts (III) and (V).

When comparing the distributions of radicals for different initial irradiation dose, the results obtained for 150 kGy somehow distinguish themselves from the others, in particular in the part of radicals (II). This reflects the initial distribution and overall concentration of radicals on the one hand, and the crosslinking density on the other hand. From 100 kGy to 150 kGy, the concentration of radicals increases as the network is relatively loose. At 150 kGy, while the overall concentration reaches the threshold value, the part of radicals (II) is already much higher than for any other dose before annealing, and so will it be after annealing. Actually, this type of radicals is the less reactive one directly generated upon irradiation: they will not react until the network is becoming tighter, as observed from 300 kGy.

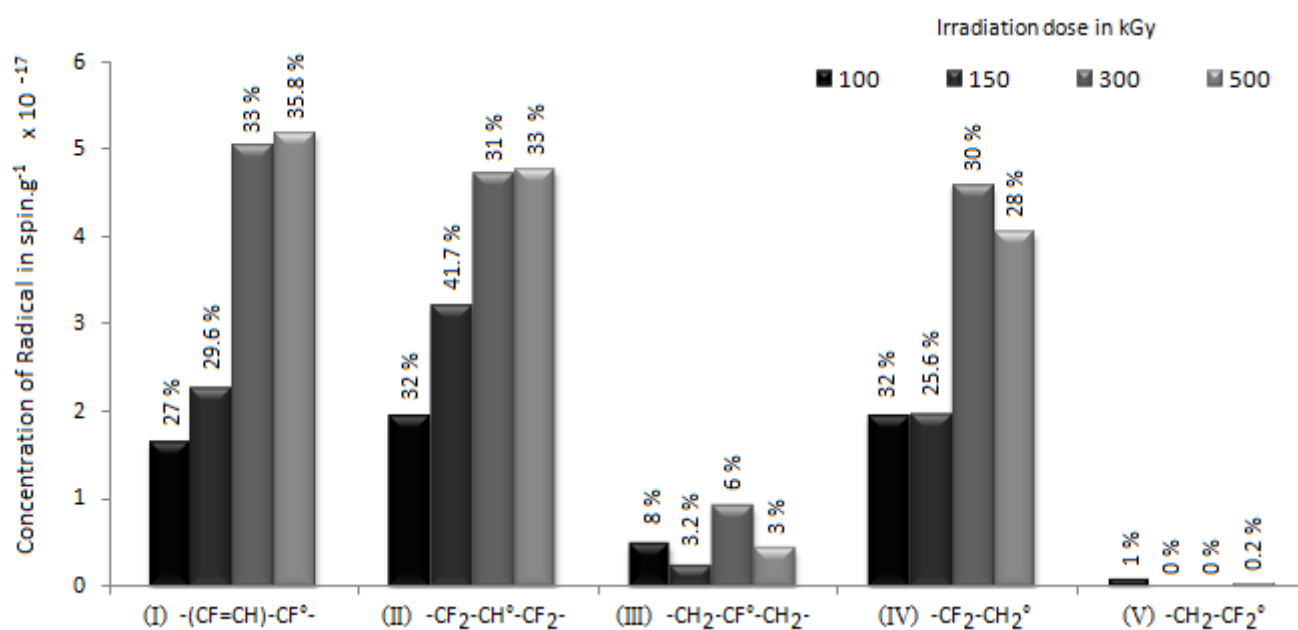


Figure 5. Evolution of the concentration of each radical remaining in PVDF irradiated at different doses and annealed at 373K for 60 min. The relative percentage of each species for a given dose is labeled.

This work points out the relationship between chemical structure of radicals and the network features obtained during irradiation, regarding the accessibility and future of radicals for a subsequent chemical process. Another possibility is to use the remaining radicals as initiating sites for polymerizing vinylic monomer through radical grafting. This corresponds to the so-called “pre-irradiation” strategy which consists in adding a vinylic monomer after the polymer has been irradiated. It is generally employed when the “simultaneous irradiation” strategy cannot be envisaged, mainly due to the high sensitivity of the given monomer with respect to irradiation. However, as many radical species with different stability and thus reactivity are generated, it is very important to estimate the proper irradiation conditions in order to generate the maximum concentration of efficient radicals which can subsequently initiate the desired reaction. However, because the cross-linking rate of the material evolves, the respective composition of the radicals also varies when the plateau for total radical concentration is reached. Then, looking at the grafting efficiency finally obtained on samples which were priority exposed to different irradiation conditions lead to different results, and thus different properties can be expected even if the concentration of radicals was initially the same. This work gathers fundamental insights in this context, and the results will be presented in a forthcoming paper.

CONCLUSION

The ESR simulation previously reported was applied to the quantitative monitoring of the five radicals generated in high molecular weight PVDF submitted to γ -irradiation with dose ranging from 100 kGy to 500 kGy. While the overall concentration increases until 150 kGy and then level offs, the distribution of the radical species is different. The part of mid-chain radicals (polyenyl (I), methyne (II) or fluoromethyne (III)) is the major contribution when compared to end-chain radicals (methylene (IV) and fluoromethylene (V)), pointing out that the mobility of the radical-bearing segment is crucial. In addition, a chemical structure effect is also demonstrated as α -hydrogen bearing radicals (II and IV) are more numerous than their α -fluoro-bearing counterparts (III and V), as the latter are intrinsically more reactive due to an inductive effect of the highly electronegative fluorine atoms. By the way, a significant increase of polyenyl radicals is observed with the dose, as confirmed by UV spectroscopic measurements. Among different possibilities, the radicals are involved in coupling reactions, as the degree of cross-linking increases with the dose.

Effect of annealing samples priority irradiated at different doses was further investigated. The annealing conditions were selected such that the crystalline part was not affected and the radical concentration reached equilibrated values.

Concentration of remaining radicals strongly depends on the gel content and crosslinking density, as determined by sol-gel analyses conducted in DMF. The distribution of radicals was also resolved: while the part of polyenyl radicals is increased with prior increasing dose, the part between the other radicals is an image of the distribution observed before annealing, proving that the reduced mobility due to higher cross-linking prevails again reactivity concerns. The simulation model has demonstrated its efficiency, and will be extended to the identification of radicals generated onto PVDF-based copolymers in order to gain deeper insights into the radiolysis of fluoropolymers. This work will be presented in a forthcoming paper.

REFERENCES

1. Lyons, B. J. Radiation Crosslinking of Fluoropolymers – A Review. *Radiation Physics and Chemistry* **1995**, 45 (2), 159-174.
2. Dawes, K.; Glover, L. C.; Vroom, D. A. *The Effects of Electron Beam and γ -Irradiation on Polymeric Materials*. in *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd ed.; Springer: New York, 2007.
3. Rosenberg, Y.; Siegmann, A.; Narkis, M.; Shkolnik, S. Low Dose γ -Irradiation of some Fluoropolymers: Effect of Polymer Chemical Structure. *Journal of Applied Polymer Science* **1992**, 45 (5), 783-795.
4. Makuuchi, K.; Masaharu, A.; Toshihiko, A. Effect of Evolved Hydrogen Fluoride on Radiation-Induced Crosslinking and Dehydrofluorination of Poly(vinylidene Fluoride). *Journal of Polymer Science. Polym Chemistry Edition* **1976**, 14 (3), 617-625.
5. Dumas, L.; Albela, B.; Bonneviot, L.; Portinha, D.; Fleury, E. Electron Spin Resonance Quantitative Monitoring of Five different Radicals in γ -Irradiated Polyvinylidene Fluoride. *Submitted*.
6. Helbert, J. N.; Wagner, B. E.; Poindexter, E. H.; Kevan, L. Matrix ENDOR of polyenyl radicals in polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1975**, 13 (14), 825-834.
7. Ohnishi, S. I.; Ikeda, Y.; Sugimoto, S. I.; Nitta, I. On the ESR Singlet Spectra Frequently Observed in Irradiated Polymers at a Large Dose. *Journal of Polymer Science* **1960**, 47 (149), 503-507.
8. Seguchi, T.; Tamura, N. Electron Spin Resonance Studies on Radiation Graft Copolymerization. I. Grafting Initiated by Alkyl Radicals Trapped in Irradiated Polyethylene. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition* **1974**, 12 (18), 1671-1682.
9. Goslar, J.; Hilczer, B.; Smogor, H. Radiation-Induced Modification of P(VDF/TrFe) Copolymers Studied by ESR and Vibrational Spectroscopy. *Applied Magnetic Resonance* **2008**, 34 (1-2), 37-45.
10. Kasser, M. J.; Silverman, J.; Al-Sheikhly, M. EPR Simulation of Polyenyl Radicals in Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene. *Macromolecules* **2010**, 43 (21), 8862-8867.
11. Goslar, J.; Hilczer, B.; Smogor, H. ESR Studies of Fast Electron Irradiated Ferroelectric Poly(Vinylidene Fluoride). *Acta Physica Polonica A* **2005**, 108 (1), 89-94.
12. Siegel, S.; Hedgpeth, H. Chemistry of Irradiation Induced Polytetrafluoroethylene Radicals: I. Re-examination of the EPR Spectra. *The Journal of Chemical Physics* **1967**, 46 (10), 3904-3912.
13. Matsugashita, T.; Shinohara, K. Electron Spin Resonance Studies of Radicals Formed in Irradiated Polytetrafluoroethylene. *The Journal Of Chemical Physics* **1961**, 35 (5), 1652-1656.
14. Allayarov, S. R.; Mikhailov, A. I.; Barkalov, I. M. Analysis of the ESR Spectra of the $\sim\text{CF}_2\text{CFCF}_2\sim$ Macroradical Trapped in a γ -Irradiated Polytetrafluoroethylene Matrix at 77 K. *High Energy Chemistry* **2000**, 34 (3), 141-144.
15. Kuzuya, M.; Ito, H.; Kondo, S. I.; Noda, N.; Noguchi, A. Electron Spin Resonance Study of the Special Features of Plasma-Induced Radicals and Their Corresponding Peroxy Radicals in Polytetrafluoroethylene. *Macromolecules* **1991**, 24 (25), 6612-6617.
16. Allayarov, S. R.; Gordon, D. A.; Kim, I. P. Radiolysis of n-perfluoroalkanes and polytetrafluoroethylene. *Journal of Fluorine Chemistry* **1999**, 96 (1), 61-64.

17. Allayarov, S. R.; Konovalikhin, S. V.; Olkhov, Y. A.; Jackson, V. E.; Kispert, L. D.; Dixon, D. A.; Ila, D.; Lappan, U. Degradation of γ -irradiated linear perfluoroalkanes at high dosage. *Journal of Fluorine Chemistry* **2007**, 128 (6), 575-586.
18. Shiotani, M.; Persson, P.; Lunell, S.; Lund, A.; Williams, F. Structures of Tetrafluorocyclopropene, Hexafluorocyclobutene, Octafluorocyclopentene and Related Perfluoroalkene Radical Anions Revealed by Electron Spin Resonance Spectroscopic and Computational Studies. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, 110 (19), 6307-6323.
19. Klimova, M.; Tino, J.; Borsig, E.; Ambrovic, P. The Effect of Crosslinking on the Reactivity of Free Radicals in Isotactic Polypropylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1985**, 23 (1), 105-111.
20. Allayarov, S. R.; Konovalova, T. A.; Waterfield, A.; Focsan, A. L.; Jackson, V.; Cracium, R.; Kispert, L. D.; Thrasher, J. S.; Dixon, D. A. Low-temperature fluorination of fluoro-containing polymers EPR studies of polyvinylidene fluoride and the copolymer of tetrafluoroethylene with ethylene. *Journal of Fluorine Chemistry* **2006**, 127, 1294-1301.
21. Mitov, S.; Hübner, G.; Brack, H. P.; Scherer, G. G.; Roduner, E. In situ Electron Spin Resonance Study of Styrene Grafting of Electron Irradiated Fluoropolymer Films for Fuel Cell Membranes. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2006**, 44, 3323-3336.
22. Li, J.; Sato, K.; Ichiduri, S.; Asano, S.; Ikeda, S.; Iida, M.; Oshima, A.; Tabata, Y.; Washio, M. Pre-irradiation induced grafting of styrene into crosslinked and non-crosslinked polytetrafluoroethylene films for polymer electrolyte fuel cell applications. I: Influence of styrene grafting conditions. *European polymer journal A*. **2004**, 40 (4), 775-783.
23. Palacio, O.; Aliev, R.; Burillo, G. Radiation Graft Copolymerization of Acrylic Acid and N-Isopropylacrylamide from binary mixtures onto Polytetrafluoroethylene. *Polymer Bulletin A*. **2003**, 51 (3), 191-197.
24. Kuzuya, M.; Niwa, J.; Noguchi, T. Electron spin resonance study on plasma-induced surface radicals of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer. *Polymer Journal A*. **1995**, 27 (3), 251-255.
25. Dargaville, T. R.; Hill, D. J. T.; Whittaker, A. K. An ESR study of irradiated poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether) (PFA). *Radiation Physics and Chemistry* **2001**, 62 (1), 25-31.
26. Duling, D. R. Simulation of Multiple Isotropic Spin Trap EPR Spectra. *Journal of Magnetic Resonance, Series B* **1994**, 104 (2), 105-110.
27. Waterman, D. C.; Dole, M. Ultraviolet and infrared studies of free radicals in irradiated polyethylene. *Journal of Physical Chemistry A*. **1970**, 74 (9), 1906-1912.
28. Costa, L.; Brunella, V.; Paganini, M. C.; Baccaro, S.; Cecilia, A. Radical formation induced by γ radiation in poly(vinyl chloride) powder. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2004**, 215 (3-4), 471-478.
29. Aymes-Chodur, C.; Esnouf, S.; Le Moël, A. ESR Studies in γ -irradiated and PS-Radiation-Grafted Poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2001**, 39, 1437-1448.
30. Klimova, M.; Szöcs, F.; Bartos, J.; Vacek, K.; Pallanova, M. ESR and DSC Study of the Radiation Crosslinking Effect on Macroradical Decay in Poly(Vinylidene Fluoride). *Journal of Applied Polymer Science* **1989**, 37 (12), 3349-3458.
31. Zhudi, Z.; Wenxue, Y.; Xinfang, C. Study on increase in crystallinity in γ -irradiated poly(vinylidene fluoride). *Radiation Physics and Chemistry* **2002**, 65 (2), 173-176.
32. Dargaville, T. R.; Celina, M.; Clough, R. L. Evaluation of vinylidene fluoride polymers for use in space environments : Comparison of radiation sensitivities. *Radiation Physics and Chemistry* **2006**, 75 (3), 432-442.

SUPPORTING INFORMATION

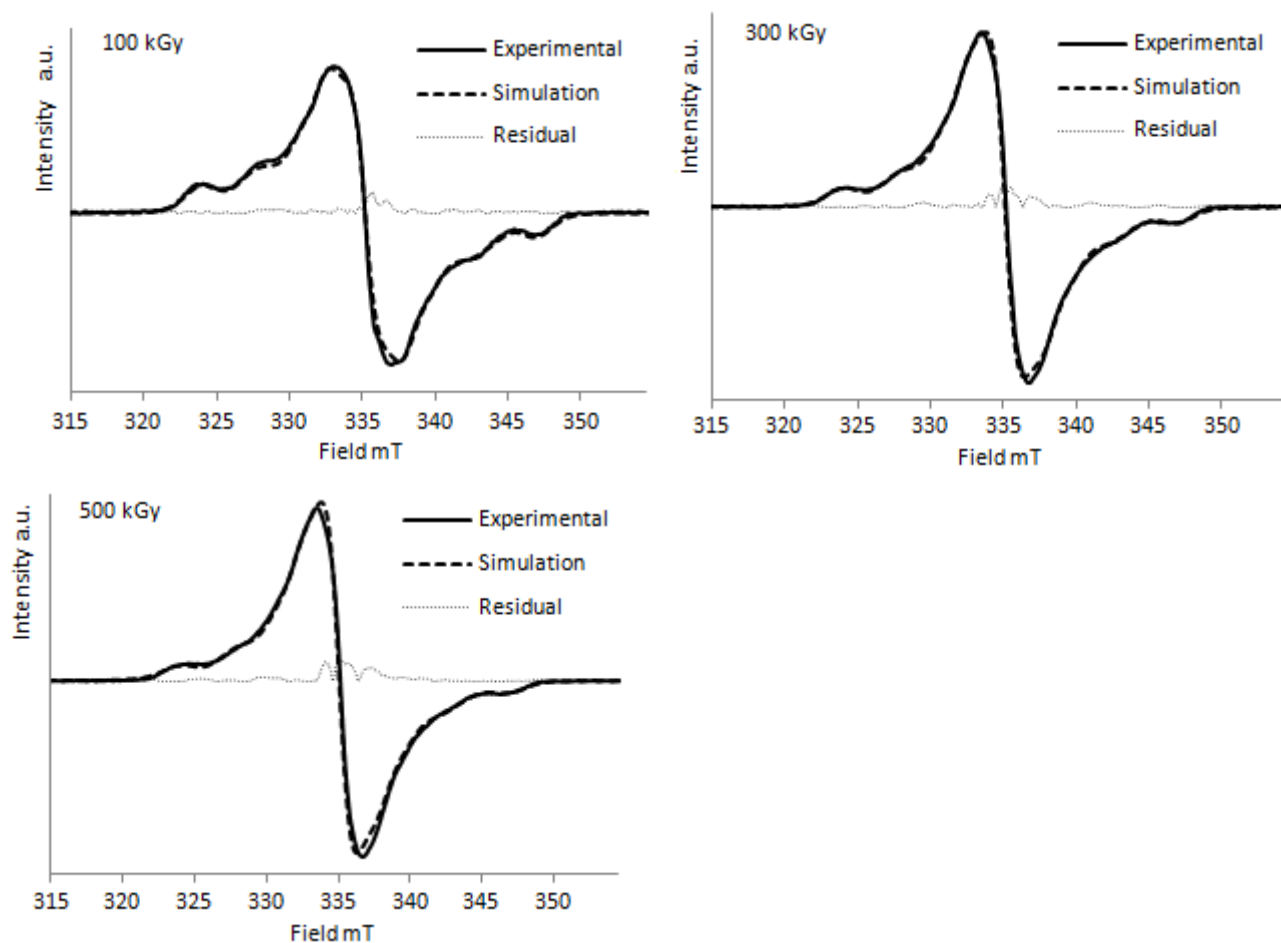


Figure S1. Experimental and simulated spectra of γ -irradiated PVDF at 100, 300 and 500 kGy in anaerobic conditions. Residual is presented in absolute value.

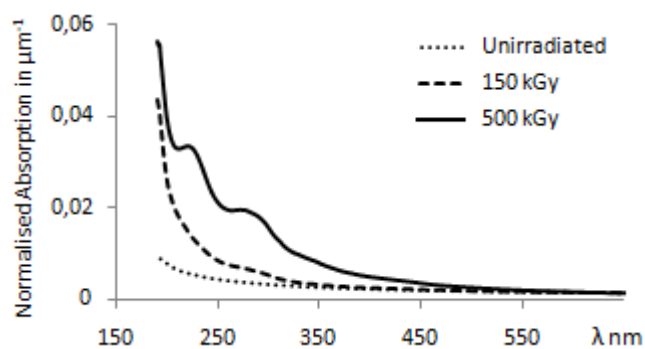


Figure S2. UV spectra of irradiated films of PVDF after an anneal of 1 h at 100°. Control film of unirradiated PVDF is given as reference. Absorptions are normalized by samples thickness.

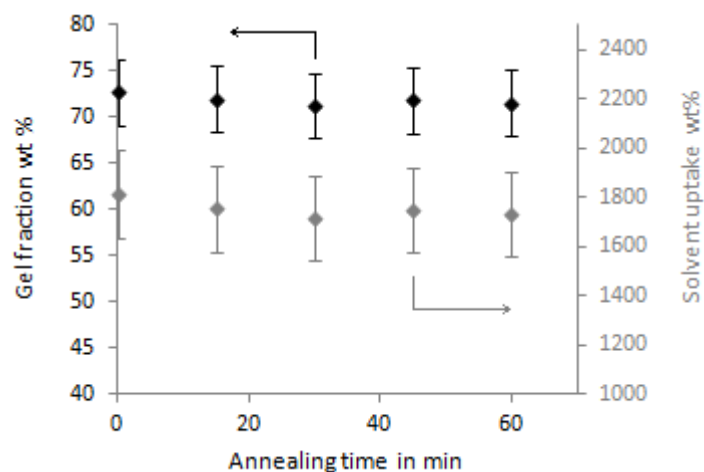


Figure S3. Gel fraction and solvent uptake obtained for different annealing times at 373 K. Solvent: DMF, Initial dose: 150 kGy.

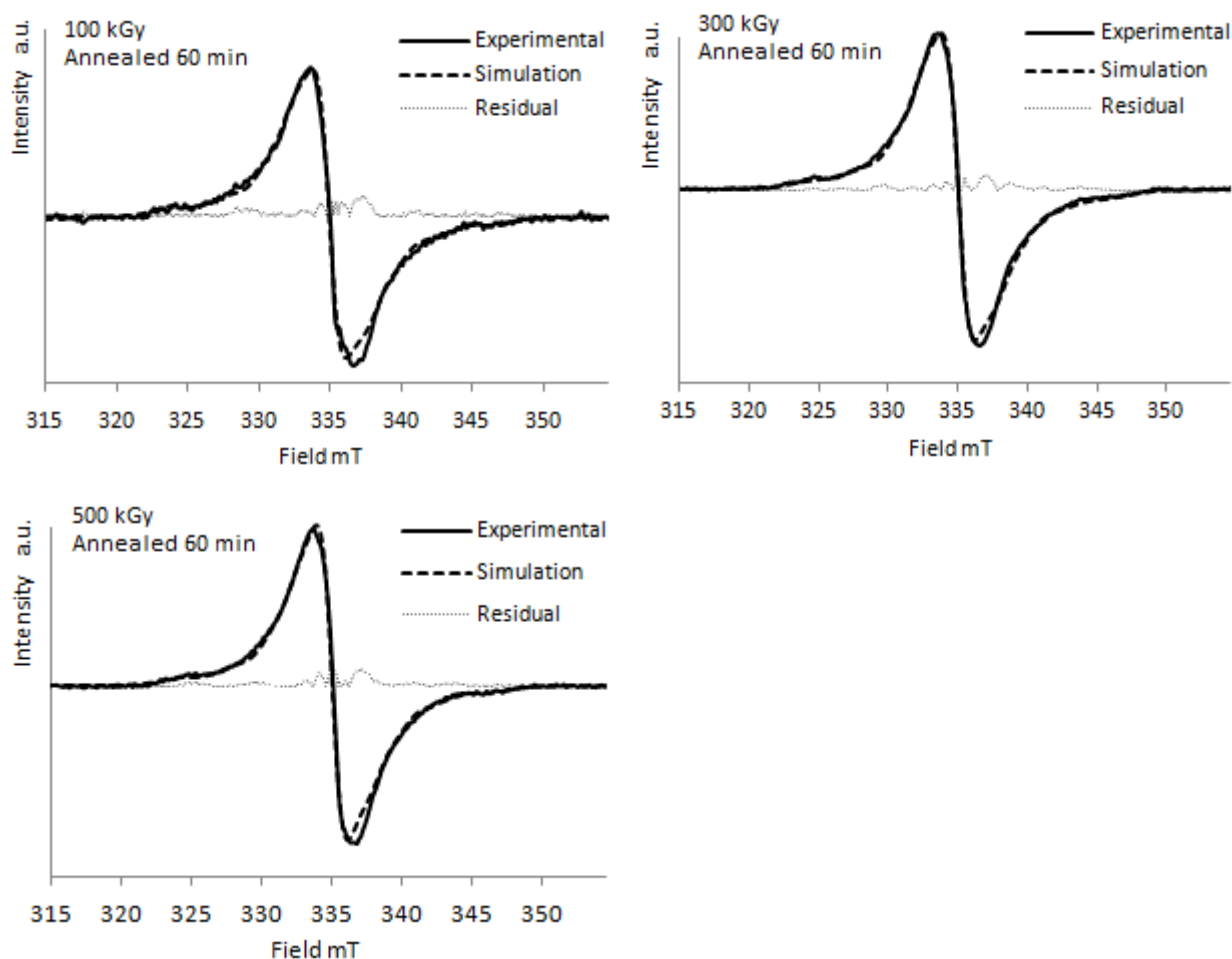


Figure S4. Experimental and simulated spectra of γ -irradiated PVDF at 100, 300 and 500 kGy annealed at 373 K during 60 min. Residual is presented in absolute value.

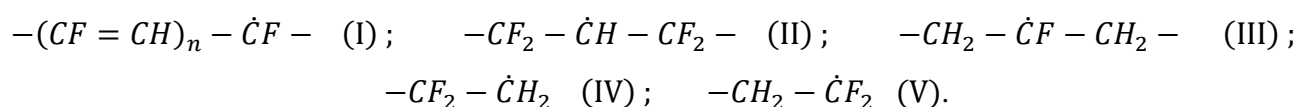
III. ESR INVESTIGATION OF RADICALS FORMED IN γ -IRRADIATED VINYLIDENE FLUORIDE BASED COPOLYMER.

Samples of copolymer based on vinylidene fluoride and hexafluoropropene p(VDF-co-HFP) were exposed to ^{60}Co emitting γ -radiation. Irradiation was performed under an inert atmosphere and led to the formation of radicals. The total amount of radicals has been quantified by electron spin resonance spectroscopy (ESR). An in-depth study of recorded ESR spectra allowed the identification of several types of radical species formed during radiolysis. Starting from an ESR simulation model established for irradiated PVDF, seven radical species have been identified in the case of p(VDF-co-HFP). Five of them are related to the VDF units while the two others are derived from the HFP unit. The establishment of the model used to simulate the EPR spectra is presented. The proportions of each species are discussed and associated to the amount of HFP units contained in the chain, and with the stability of each species depending on their local environment. Further, the evolution of radical density with radiation dose and the decay resulting from an annealing at a given temperature were analysed. Corresponding spectral evolution shows the progressive predominance of most stable species.

INTRODUCTION

Among fluoropolymers, PVDF presents exceptional properties such as physical and electrical ones, chemical inertness...¹ It is also typically 50-70% crystalline, which directly affects its processability. A possible way to adjust some of its properties is by copolymerization: actually, incorporating B units into a given polymer usually modulates both intra- and inter-molecular forces, affecting consequently crystallinity, thermal properties, stability, permeability, chemical reactivity and so on. In this context, VDF-based copolymers with additional unit of hexafluoropropylene p(VDF-co-HFP) have been widely studied and developed.² The presence of a CF_3 bulky side group along the polymer chain lowers the degree of crystallinity and the melting temperature while increasing molecular mobility, which confer to these copolymers a better processability compared to PVDF.³ For low HFP units content (less than 15-19%), the resulting copolymers show thermoplastic properties while for higher contents, copolymers behaves like elastomers at room temperature due to the very low T_g . In any case, chemical resistance is maintained and the degradation temperatures remains still above 350°C. Consequently, p(VDF-co-HFP) copolymers found various applications in

hostile environment and are now highly prized for applications in the energy area (membranes for fuel cells, rechargeable lithium ion batteries, dye-sensitized solar cells).² However, their mechanical strength is lower than for PVDF but can be improved by crosslinking. Among the different possible strategies to crosslink VDF-based polymers, γ -radiation is in particular very attractive as it consumes only little energy and as no addition of cross-linker is mandatory to achieve high crosslinking rate.⁴ It is known that p(VDF-co-HFP) copolymers present a better ability to crosslink than the PVDF homopolymer, concomitantly due to the lower degree of crystallization and the intrinsic radiosensitivity of HFP unit.⁴ The mechanisms of radiolysis involve the formation of radical species as a result of bond scission.⁵ Although most of the reactions consuming radicals are quite fast, transients can survive for hours in semi-crystalline polymers which makes it possible to probe free radicals by electron spin resonance (ESR): in addition to a quantitative determination of the generated radicals, it allows determining the contribution of each species if their respective ESR parameters are known. However, s and p type radicals such as the ones formed in polymers are restrained in a narrow range of spectral response that leads to the superimposition of all the signals, each of them being most often made of several peaks. Consequently, the most common way to quantize the part of each species is to simulate their ESR response. This approach needs *a priori* knowledge of all the involved species on the one hand, and their respective simulation parameters on the other hand, which are generally not or only partly known, even less for copolymers.⁶ Indeed, in the latter case, the number and type of possible radicals not only depend on the intrinsic chemical structure of the repeating units but also on their distribution along the copolymer chain, namely the microstructure, as the neighboring groups of a given radical affect both the hyperfine splitting constants, the multiplicity and respective intensity of each peak. Consequently, the global ESR spectrum of a given copolymer is a combination of the spectra of each homopolymer plus some specific signals due to the sequencing of the repeating units in the polymer chain. This suggests that most of radical species formed during the radiolysis of the respective homopolymers must be found in the case of the copolymer and must be used as a starting point to simulate its ESR signal. Taking into account simple energetic considerations,^{4,7} any bond of the VDF and HFP repeating unit can be broken when the copolymer is submitted to γ -radiation. In the case of PVDF, it is well admitted that five different types of free radicals are formed upon irradiation (radicals I to V).⁸



Scheme 1. Chemical structure of radicals generated in γ -irradiated PVDF.

In a previous work⁹, we have reported an ESR simulation model of free radicals in γ -irradiated high molecular weight PVDF. Simulation parameters of radicals (I)^{6,10-13} and (II)^{13,14} were directly retrieved from reported data, while for radicals (III) to (V), they were derived from a thorough literature studies of the parameters used to simulate ESR signal of fluorocarbon and perhydrogenocarbon radicals. This model takes into account the molecular structure, the localization and the chemical environment of each radical, that is to say the atoms present on the α and β positions of the radical. It was used to quantitatively monitor each radical species generated in PVDF as a function of different experimental parameters such as initial radiation dose or subsequent annealing at high temperature.¹⁵ It was shown that the distribution of radicals not only depend on the intrinsic stability of the radical but also on the gel content and crosslinking density of the irradiated polymer, proving that both effects have to be taken into account to fully interpret the behavior of a polymer when irradiated.

In our continuous work on the γ -irradiation of PVDF-based materials,^{9,15,16} herein is presented a detailed study of the behavior of a commercially available semi-crystalline p(VDF-co-HFP) copolymer upon γ -radiation. First, the radical species resulting from the presence of the HFP units are suggested based on relative chemical stability and mobility concerns, and the spectroscopic parameters of their ESR response are derived from a thorough literature survey of comparable radical species as well as the electron displacement under bond polarization driven by electronegativity differences. By combining these values with the ones previously determined for PVDF, a complete simulation model of the ESR spectra of the copolymer is presented, which allows quantitatively monitoring each radical species. Second, this model is used to elucidate the distribution of radicals as a function of the initial irradiation dose, and subsequently annealed at high temperature. The changes are related to both respective chemical stability and extent of crosslinking, as measured by sol-gel analyses.

III.1. EXPERIMENTAL SECTION

III.1.1. MATERIALS.

p(VDF-co-HFP) (reference S2741) and PVDF (reference K741) under the form of powder were provided by Arkema, France. Their molecular weights were determined by SEC in DMF. For the copolymer, HFP content is around 6 wt%, $M_n = 92 \text{ kg.mol}^{-1}$ and degree of crystallinity is about 31%. For the homopolymer, $M_n = 110 \text{ kg.mol}^{-1}$ and degree of crystallinity is about 40 %. The degrees of crystallinity were calculated by normalizing the melting enthalpy of fusion, as determined

by DSC on the first heating ramp ($v = 10$ K/min), to the one of 100 % crystalline PVDF sample (which enthalpy is 104.7 J.g^{-1}). 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH, Aldrich) was dissolved in chloroform to build a calibration curve for quantitative ESR analyses. Polymer films used for UV-vis analysis were made by extrusion process.

III.1.2. METHODS.

^{19}F NMR spectrum of the p(VDF-co-HFP) sample was recorded at ambient temperature on a Bruker Avance III 400 with a 5-mm QNP ($^1\text{H}/^{19}\text{F}/^{13}\text{C}/^{31}\text{P}$) operating at 376.5 MHz to probe ^{19}F nucleus and using deuterated acetone as the solvent. Chemical shift are given in ppm by calibrating the CF_2 of conventional sequence (head-to-tail) of VDF segments at -91.3 ppm. Spectra were recorded using the Bruker microprograms zgpg30 with standard parameter sets and with 64 scans. p(VDF-co-HFP) copolymer was introduced into 5mm Suprasil quartz ESR tubes mounted with a glass valve, then the tubes were vacuumed at room temperature, purged with argon several times and finally kept under argon atmosphere. The mounted tubes were placed into a vacuum bell under argon to avoid any oxygen contamination. Irradiations were carried out using an industrial ^{60}Co gamma source, at room temperature (300 K) with a constant dose rate of 0.7 kGy.h^{-1} . Irradiated samples were then kept at 255 K until they were studied to prevent any radical decay.

ESR spectra were recorded on a Bruker ELEXSYS E500 spectrometer operating in the X band microwave frequency range with a liquid nitrogen temperature controller. All spectra were acquired at 255K using a modulation amplitude of 0.1 mT, an optimum microwave power of 1.013 mW, a center field of 335 mT, and a sweep width of 40 mT. In these conditions, only one scan was sufficient to have representative spectrum with good signal-to-noise ratio. Residual quartz signal was removed by simple subtraction (Figure S1). To do so, a reference tube only (no copolymer) was irradiated in the same conditions of atmosphere and dose, and the ESR signal was recorded. Radical concentrations were calculated from the double integration of the first absorption derivative spectrum, using a calibration curve built up from a series of chloroform solutions of diphenylpicrylhydrazine (DPPH) with known concentrations (Figure S2). In order to investigate the effect of annealing on the overall radical concentration and the evolution of the ESR spectra, samples were heated during different times at 373 K, then their ESR response was recorded.

UV-visible experiments were performed using a PerkinElmer Lambda 35 UV/VIS spectrophotometer between 190 to 900 nm. A window frame was made in aluminum to hold the polymer film. Each sample was first analyzed before irradiation to make its own background. UV-Vis samples were introduced with their aluminum frame into Schlenk flask and stocked under argon for the irradiation process.

Sol-gel analyses were performed with DMF as a solvent. Around 1 g was taken from dumbbell specimens and introduced in a closeable flask. Sample weight was determined accurately (w_i) and a large excess of solvent (60 mL) was introduced. Samples were heated at 80 °C during 48 h to allow the complete extraction of the soluble component. Swollen gels were carefully wiped with a tissue then weighted (w_g). The solvent was then evaporated under vacuum for 24 h at 100 °C to determine the weight of dried gel (w_{dg}). The gel content (% gel) and the solvent uptake (% sol) were calculated using the following equations:

$$\% \text{ gel} = \frac{w_{dg}}{w_i} \times 100 \quad \text{and} \quad \% \text{ sol} = \frac{w_g - w_{dg}}{w_{dg}} \times 100$$

III.2. RESULTS AND DISCUSSION

III.2.1. INITIAL STATEMENT.

p(VDF-co-HFP) copolymers are usually prepared by emulsion or suspension polymerization,³ and the polymer composition is tuned by the respective amounts of the monomers in the polymerization reactor. As HFP cannot homopolymerize in a free radical process, no HFP-HFP sequence is to be found and a random distribution of HFP along the polymer chains results from a continuous feeding of HFP along the polymerization.^{2,17} Chain defects such as “head-to-head” or “tail-to-tail” additions are still possible between the two monomers, and can have a tremendous impact on the multiplicity and hyperfine splitting constants of a given radical, through the change in groups in β positions. However, during polymerization, the propagating radical is generally localized on the more substituted carbon atom which consequently favors a “head-to-tail” addition. The microstructure of VDF-based copolymers can be resolved by ^{19}F NMR, and the spectrum obtained for p(VDF-co-HFP) copolymer is presented in Figure 1.

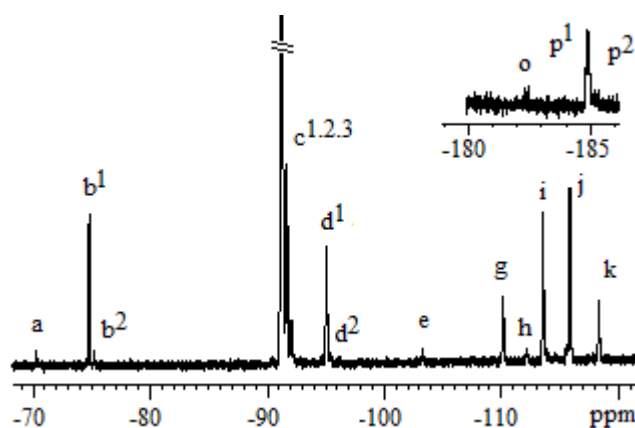


Figure 1. ^{19}F NMR spectrum of the pristine p(VDF-co-HFP) copolymer (in d_6 -acetone).

Thanks to literature reports,¹⁷⁻²⁰ the complete assignment of the ^{19}F NMR spectrum is rendered possible. In particular, signals related to HFP units are the following: signals a ($\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2$, $\delta = -70.3$ ppm), b¹ ($\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{-CH}_2\text{-CF}_2$ -, at $\delta = -74.3$ ppm) and b² ($\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)$, at $\delta = -75.2$ ppm) correspond to the fluorine nuclei of the CF_3 group; signals e ($\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{-}$, at $\delta = -103.2$ ppm) and k ($\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{-}$, at $\delta = -119.5$ ppm) to CF_2 and o ($\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2$ -, at $\delta = -182.3$ ppm), p¹ ($\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{-CH}_2$ -, at $\delta = -185.0$ ppm) and p² ($\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)$, at $\delta = -185.2$ ppm) to the CF group of the HFP repeating unit, respectively. Other signals correspond to the CF_2 groups of the VDF repeating unit in their different possible chain sequences, including "head-to-head", "tail-to-tail" links and also the proximity of the HFP repeating unit (see Table S1 for a complete assignment and Figure S3 for the integration values). As ^{19}F NMR is a quantitative analysis, the overall composition can be assessed and confirms around 6 wt% (2.65 mole%) HFP content in the copolymer. Moreover, the rate of $\text{-CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-}$ sequence is determined to be less than 8 % in the overall sample. This result will be used in the following part dealing with the possible radical species resulting from the HFP units upon irradiation (*vide infra*).

III.2.2. ESR SPECTRUM OF P(VDF-CO-HFP) COPOLYMER; ESR MODEL.

The normalized ESR spectrum obtained for the p(VDF-co-HFP) copolymer γ -irradiated at a dose of 150 kGy is presented in Figure 2. As a matter of comparison, the one obtained for PVDF sample with a comparable molecular weight and irradiated in the same conditions is also provided. Few similarities exist between the two spectra: the spectra are centered in the same field range, characteristics of s and p types radicals, and some parts are superimposed, especially at the center field and at the side of wings. However, the two spectra are quite different at intermediate values for field. We initially tried to simulate the experimental spectrum obtained for p(VDF-co-HFP) copolymer with the simulation model previously reported for PVDF homopolymer⁹ considering thus that radicals generated upon irradiation only concerned the major VDF content. The fit was not acceptable, proving that other species, certainly related to the comonomer and/or the HFP/VDF chainings have to be considered even for such low molar content of HFP in the copolymer. Another way to highlight the influence of HFP is to quantify the overall radical concentration from the double integration of the first absorption derivative spectrum, using a calibration curve built up from solutions of DPPH. For the p(VDF-co-HFP) copolymer, a concentration of $6.47 \cdot 10^{18} \text{ spin.g}^{-1}$ was found, which is 25% higher than the one obtained for PVDF.⁹ To appreciate this difference, it corresponds to 1 radical every 1400 equivalent repeating units for the former, while on average 1 radical every 1800 repeating units is found for PVDF. While one could expect a lower concentration

of radicals for a (co)polymer which degree of crystallinity is reduced (due to inherent increased mobility of polymer chains which normally favors recombination of radicals), p(VDF-co-HFP) actually presents a higher radiosensitivity, and the resulting radicals are anticipated to be more stable than the one obtained from PVDF due to the attractive inductive effect of adjacent groups and dipolar effects. Thus, the impact of HFP content on the quantitative as well as qualitative aspects of the ESR response is confirmed by the previous statements.

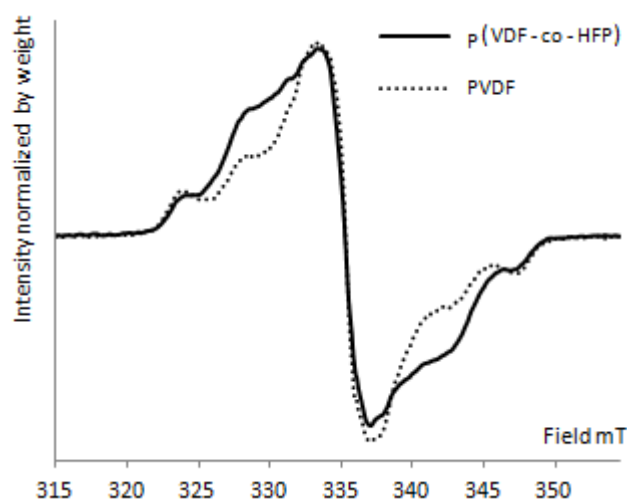
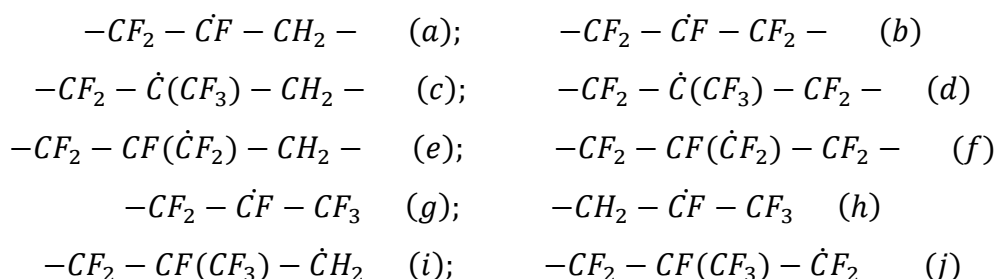


Figure 2. Normalized ESR spectra for PVDF and p(VDF-co-HFP) γ -irradiated at a dose of 150 kGy.

The major part of the work resides in *i*) the identification of the supplementary radicals which originate from HFP and *ii*) the simulation of their ESR response, through the determination of lineshape and linewidth of the signals, as well as g value and HSC due to neighboring atoms. Having in mind that γ -rays are energetic enough to break any bond of the p(VDF-co-HFP) copolymer, and taking into account all the possible addition sequences of the two comonomers, there is a plethora of possible new radical species ((a) to (j), scheme 2), in addition to the ones obtained from irradiated VDF units ((I) to (V), scheme 1).



Scheme 2. Chemical structure of radicals possibly generated upon irradiation of p(VDF-co-HFP), due to either HFP units of VDF-HFP chaining.

The contribution of $\dot{C}F_3$ radical, as any gaseous species with low molecular weight, is neglected as its inner higher mobility and reactivity compared to macromolecular species would make it react rapidly. Moreover, such radical would present a signal with a HSC value of 14.6 mT corresponding to 3 α -fluorine²¹; the corresponding signal would be a quadruplet, and its overall linewidth would be larger than 43.8 mT. This signal is absent from the spectrum. Moreover, as only 1 radical remains every 1400 units, the probability to find a radical localized on the end chain (initiator structure) is also low, and thus no other species will be considered. For the same reason, as the part of $-CF_2-CF(CF_3)-CF_2-$ HFP-VDF addition sequence represents less than 8 % of the total sequences as determined by ^{19}F NMR, the probability for radicals (b), (d), (f) and (j) to be formed is relatively low and their contribution to the ESR response can reasonably be neglected as a first approximation.

The contribution of radical (i) may be also neglected as the probability to find an end chain radical $\dot{C}H_2$ beside a HFP unit is roughly equal to the probability to find an HFP unit in a polymer chain that is less than 2.65 %.

Furthermore, Iwasaki et al.^{22,23} found that the tertiary-carbon radical (f) formed upon irradiation at low temperature (77K) is converted into radical (d) by a thermally process (Figure 3). They observed the same phenomenon for perhydrogenated radical.²⁴ We can consider that the same process occurs for radicals (c) and (e), such that only one species such as (c) can reasonably be accounted.

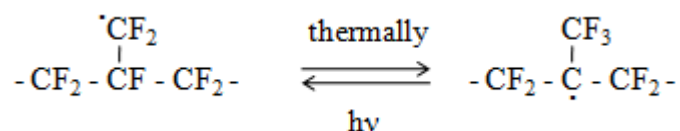


Figure 3. Thermal and photoconversion of fluorocarbon radical.²²

At this stage, four radicals (a), (c), (g) and (h) still remain. A look on the stability of each radical can help to discriminate some of them. The electronic distribution of radical (a) and (h) is highly localized on the carbon bearing the radical, with the presence of hydrogen atoms on β position, when compared to other species (such as (g)) bearing fluorine in β position. Their reactivity is therefore anticipated to be more important, and as a starting point we will consider them as negligible. Thus, only species (c) and (g) will be first considered.

To determine the ESR parameters for species (c), we can refer to the pioneering work from Iwasaki and Toriyama²³ who pointed out the particular effect of the free rotating CF_3 group on their work on species (d). In our case, we neglected the contribution of the latter radical, based on the relative low part of the corresponding chain sequence as determined by ^{19}F NMR. They studied the formation of the tertiary carbon radical (d), bearing 3 F on β position on the fluoromethyl group and 4 F on β position along the backbone. They simulated its ESR spectrum, considering as a first approximation all the seven F nuclei as equivalent with a corresponding HSC of 2.85 mT. They refined the

simulation by taking into accounts the freely rotating CF_3 group, by considering a smaller β HSC. The reported values were $a_\beta(2\text{F}) = 3.3$ mT for the CF_2 group and $a_\beta(3\text{F}) = 2.3$ mT for the CF_3 one, respectively. The corresponding perhydrogenated radical, principally formed upon irradiation of polypropylene, was studied by Klimova et al.^{25,26} A HSC for seven equivalent hydrogen atoms in β position was found to be 2.3 mT.

Back to radical (c), and based on our previous simplification to range HSC for radicals generated in PVDF,⁹ we can expect an increase of both the β -coupling of fluorine nuclei at the expense of the β coupling of hydrogen. Moreover, β coupling of the two fluorine nuclei of the CF_2 group should be higher than the value of 4.3 mT which is the one obtained for radical (II).^{9, 15} Thus, values for β coupling around 4.3 mT, 2.3 mT and 1.5 mT for CF_2 , CF_3 and CH_2 groups respectively could be anticipated. Gaussian lineshape as well as a linewidth of 1.7 mT were considered as for any mid-chain radicals generated onto PVDF.⁹ A lack of data subsists for the order of g value. This parameter will be left adjustable with the simulation, but a value close to the one obtained for fluoroalkyl radicals (around 2.003) is expected.

Regarding species (g), simulating parameters had not been reported in the literature, even if several works^{21,27} with similar radicals were studied in the case of perfluoroalkanes. However, HSC values are not available for such a CF_3 group. Kispert et al.²⁸ gives the HSC for the $\text{CF}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{F-CONH}_2$ radical with 1 F on α position and 3 F atoms in β position. Even if the latter radical is quite different from the conventional fluorinated ones which are addressed in VDF-based copolymers, it is interesting to have the order of magnitude for such CF_3 group in β -position in terms of HSC. The given values were actually 7.4 mT for 1 F in α position and 2.23 mT for 3 F in β position, respectively. In the case of end-chain radical (g), the CF_2 neighboring group will more readily attract the free electron when compared to the CONH_2 one. A slight decrease of the HSC for CF and CF_3 group is anticipated while the HSC for the new fluoromethylene group should be in the range of tabulated value available in literature,^{21,26-32} i.e. 3.0 mT. A Gaussian lineshape with a linewidth of 1.0 mT, as for end-chain radicals (IV) and (V), was used to start the simulation and no restriction was affected to g -value. As a conclusion, the five radicals obtained for PVDF homopolymer with the additional contribution of radicals (c) and (g) were considered for fitting the experimental ESR spectrum obtained in the case of p(VDF-co-HFP) copolymer. The starting parameters fed into the simulation using WinSim³³ simulating program are reported in Table 1. The values used for PVDF were the ones previously reported. When a parameter was submitted to automatic adjustment, the starting value is provided on its side in parenthesis. The proportion of each species was initially evenly distributed (initial value of 14.3 %).

Table 1. Parameters used to fit the ESR signal of p(VDF-co-HFP) γ -irradiated at 150 kGy. The values used as starting variables as discussed in the text are provided in parenthesis.

Radical	Lineshape ^a	LW mT	HSC ^b mT	g factor	Intensity %
(I)	L	1.7	-	2.0046	7.4 (14.3)
(II)	G	1.7	α (1H) 2.3 ; β (4F) 4.25	2.0048	51.8 (14.3)
(III)	G	1.7	α (1F) 10.9 ; β (4H) 2.5	2.0036	14.9 (14.3)
(IV)	G	1.0	α (2H) 1.45 ; β (2F) 2.3	2.0037	24.1 (14.3)
(V)	G	1.0	α (2F) 10.7 ; β (2H) 0.5	2.0018	1.8 (14.3)
(c)	G	1.7 (1.7)	β (2F) 4.6 (4.5) ; β (3F) 2.0 (2.3) ; β (2H) 1.5 (1.0)	2.0027 (2.003)	30.1 (14.3)
(g)	G	1.2 (1.0)	α (1F) 4.9 (6.0) ; β (3F) 2.1 (2.2) ; β (2F) 2.8 (3.0)	2.0038 (2.003)	13 (14.3)

^a L stands for Lorentzian and G for Gaussian; ^b Values for equivalent nuclei in same position.

Simulated and experimental ESR spectra are presented in Figure 4a. A very good fit quality obtained from the Spearman's rank correlation coefficient, $\rho = 0.991$, was obtained through the automatic adjustment of the parameters. The simulation residue has been estimated and is smaller than 3% (also presented in Figure 3a), and this signal could not be fitted by any other added signal. It is noteworthy that the signal due to irradiated quartz is not integrally removed from the experimental spectrum, as can be seen around 335 mT, and some part of the simulated spectrum still present differences with respect to experimental data and cannot be correlated in a better way. However, as reported for PVDF, taking into account coupling constants in γ -position did not lead to any improvement on the simulation spectrum (in terms of correlation coefficient/ data not shown).

Other fits including species (a) and (h) using the same starting positions established for species (c) and (g) were attempted. An even better Spearman's rank correlation coefficient was obtained, but the new fit was accompanied with meaningless values in terms of HSC parameters for the four HFP-based radicals, and their g values were out of the range corresponding to fluorocarbon-based radicals. Thus, simulation performed with less number of species, namely (c) and (g) ones, led to better results which were in good agreement with both the experimental spectra and the physical meaning of the resulting values. Moreover, HSC values resulting from the fit for species (c) and (g) are in good agreement with electron displacement driven by electronegativity. The linewidth of

radical (g) has slightly increased, meaning that its mobility is relatively lower³⁴ than the one obtained for end-chain radicals (IV) and (V), probably due to the bulky CF_3 group.

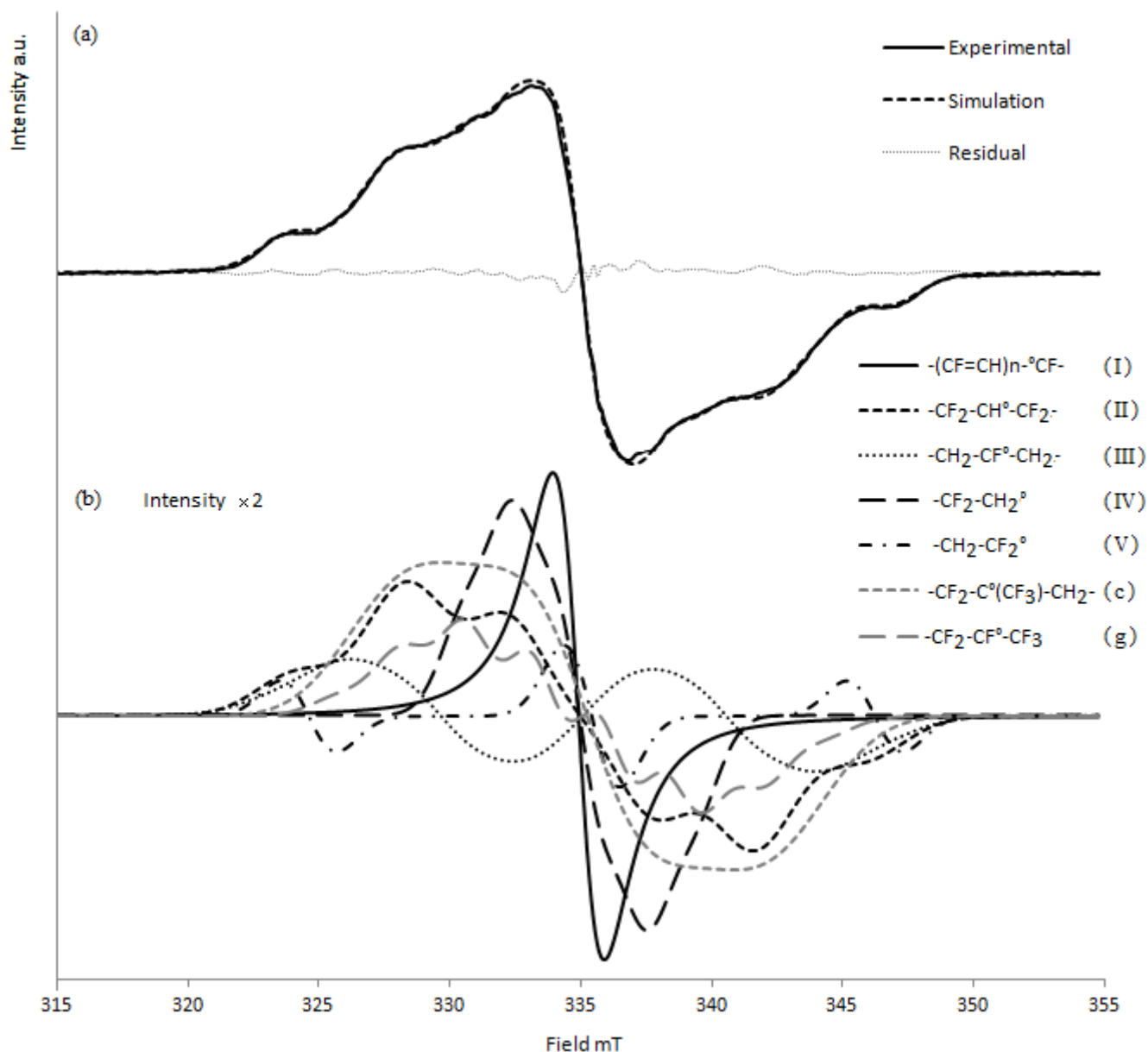


Figure 4. Experimental and simulated spectra of γ -irradiated p(VDF-co-HFP) powder (a). Species splitting (b); intensity is multiplied by a factor 2 and their proportions are given in percents.

The simulated signals obtained for each of the seven radicals are presented in Figure 3b. The consistency of the model can also be verified with regards to the relative concentration of each radical that reflects their chemical stability (values provided in Table 1). The rationale is a higher stability for a higher delocalization of the electron along the carbon chain. A second source of stabilization is a lower statistic of recombination due to the radical localization (*i.e.* end-chain *vs* mid-chain). Indeed, it is well known that p(VDF-co-HFP), such as PVDF does, mainly suffers crosslinking compared to chain scission upon irradiation.⁴

Table 2. Sol-gel properties of PVDF and p(VDF-co-HFP) irradiated under argon.

	PVDF		p(VDF-co-HFP)		
Dose kGy	150	100	150	300	500
Gel content wt%	72	78	78	88	89
Solvent uptake wt%	1430	1170	980	520	490

In our conditions, the gel content, determined by sol-gel extraction with DMF, is higher than the one for PVDF irradiated in the same conditions (Table 2). This value is consistent with the higher mobility of the copolymer chains due to the lower degree of crystallinity.¹ Moreover, as determined by swelling measurements, the solvent uptake is lower for the p(VDF-co-HFP) copolymer, meaning that the crosslink is tighter than for PVDF. As a consequence, radicals embedded in polymer segments between two crosslinks such as mid-chain radicals are less mobile and provide lower statistics of recombination, therefore a higher stability, than end chain ones. These conclusions, which were settled for PVDF, also apply in the case of p(VDF-co-HFP) copolymer, as concentrations of radicals (II), (III) and (c) are higher than the ones for (IV), (V) and (g). Moreover, radicals centered on fluorinated carbon and resulting from VDF units are more reactive than their analogues centered on hydrogenated carbon. This is evidenced by a higher concentration of (II) versus (III) and also of (IV) versus (V) for mid-chain and end-chain radicals, respectively. Again comparing end-chain radicals versus mid-chain radicals, a higher concentration of (II) versus (IV), (III) versus (V) and (c) versus (g) is observed, consistently with their lower mobility. Regarding the radicals stemming from the HFP comonomer, the mid-chain radical (c) which is on a tertiary carbon surrounded by (CF₂) and (CF₃) electroattractive groups is highly stabilized and consequently less reactive. Moreover, the steric hindrance due to the trifluoromethyl group prevents the radical from any reaction, both reasons explaining the relatively high concentration of this species when compared to other (II) and (III) mid-chain radicals. For the same reasons, the end-chain radical (g) is also sterically and electronically more stabilized than species (IV) and (V), and its concentration is thus comparatively higher. Indeed, Forsythe et al.⁵ qualified this species as a relatively non reactive-radical compared to traditional end-chain ones observed for fluorocarbons.

As a consequence the dominating species are mid-chain radicals (II) (IV) and (c), accounting for almost 70 % of the overall species. Interestingly, the polyenyl radicals which are considered as the most stable species because of the mesomeric effect represents less than 10 % of the overall radical species after irradiation. This can be explained by the irradiation dose used here (150 kGy) in comparison with the one needed to generate high concentration of polyenyl radicals (>500 kGy).³²

While the HFP molar content is only 2.65 % for the given copolymer, HFP-based radicals stand for 43.1% of the overall radical concentration, confirming that they are much more stable than VDF-based radicals.

Following the example of Komaki et al.,³⁵ by assuming that radicals are regularly arranged in a cubic lattice of macromolecules and using an identical density of 1.78 g.cm^{-3} for both PVDF and p(VDF-co-HFP), the radicals which remain after irradiation will occupy the volume of a cube which edge is 47.6 \AA for PVDF and 44.3 \AA for the copolymer. This means that the p(VDF-co-HFP) copolymer can accept a higher concentration of radicals than PVDF. In the case of poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropene) p(TFE-co-HFP), Hill et al.³⁶ suggested that the concentration of radicals increases while the composition of the copolymer is getting richer in HFP, due to the lower degree of crystallinity which implies a greater chain mobility and significantly limits cage recombination. From our results, not only the change in chain mobility impacts the respective concentrations of radicals but their relative stability is also an important parameter. Indeed, the percentage of HFP unit bearing a radical is about 1.16 % while for VDF units, this value falls down to 0.042 %. The latter value is slightly lower than the one obtained in pure PVDF, which is about 0.055 %. Noteworthy, the number of HFP units bearing a radical is 28 times greater than for VDF units, confirming that HFP-based radicals are much more stable.

The slight decrease of radicals generated in the VDF units in the copolymer is consistent with the gain in mobility, due to the presence of HFP units, thus inducing a lower degree of crystallinity. As a consequence, the gel content (78% vs 72%) and the solvent uptake (980% vs 1430%) as determined by sol-gel analyses prove that more polymer chains were cross-linked on the one hand, and that the crosslink is somehow tighter on the other hand in the case of p(VDF-co-HFP) copolymer. By the way, this is indirectly seen through the comparison of the concentrations of mid-chain radicals (II) and (III) between the two polymers, which are slightly lower in the case of the copolymer. These species are more likely to be involved in the crosslinking process as they are electronically less stabilized, and consequently slightly more reactive, than other mid-chains species such as (c).

Another comparison concerns polyenyl species (I), as their concentrations is not only determined through the ESR simulation model, but can also be indirectly probed by UV-visible spectroscopy.^{6, 8, 37} Figure 5 presents the UV-vis spectra of both PVDF and p(VDF-co-HFP) polymers irradiated at 150 kGy. Two peaks, around 220 nm and 272 nm, can be seen which correspond to conjugated diene and triene structure.⁸ Moreover, the peaks are slightly more intense for the copolymer than for PVDF, attesting for a higher concentration of conjugated species in the former polymer. This is in good agreement with the values resulting from the simulation of the experimental ESR spectra^{6, 8} (Respective concentration of polyenyl (I) radicals: $4.47 \cdot 10^{17} \text{ spin.g}^{-1}$ for p(VDF-co-HFP) vs $3.86 \cdot 10^{17} \text{ spin.g}^{-1}$ for PVDF).

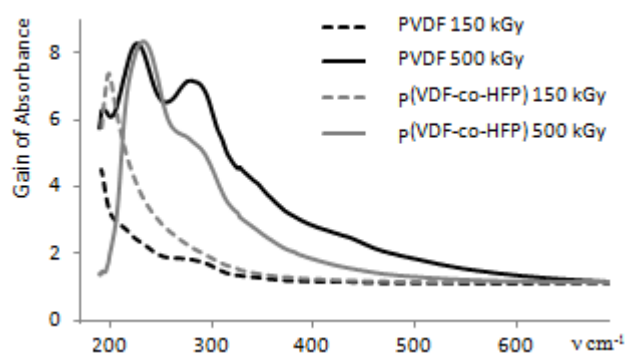


Figure 5. Gain of UV-visible absorbance of irradiated PVDF and p(VDF-co-HFP) for different radiation doses. Gains are calculated by the absorbance ratio of irradiated and unirradiated film samples.

III.2.3.EFFECT OF IRRADIATION DOSE.

The robustness of the simulation is tested on p(VDF-co-HFP) samples irradiated at different doses. As long as the radical species are identical, the experimental ESR spectra should be correctly fitted using the simulation model, and only the respective concentration of the species should vary. The influence of the radiation dose ranging from 100 to 500 kGy was first evaluated. The progressive change of ESR spectra is depicted in Figure 6a. (Normalized intensities are presented for a better comparison.) The first relevant information is the modification of the global shape of the signal as the dose increases. This progressive evolution reflects a change in the distribution of the radical species formed during the radiation process. The very center of the ESR spectra gradually increases at the expense of wings. The total concentration of free radicals as a function of dose is highlighted in Figure 6b. The radical concentration first increases with the radiation dose until it reaches a constant level. A threshold of highest radical concentration appears around 150 kGy. This result was previously reported by several authors.^{21,38-41} The absolute value at the limit is slightly higher for p(VDF-co-HFP) compared to the PVDF homopolymer, reflecting again a higher stability of free radicals. The presence of a threshold limit has already been reported for many polymers, and is related to the balance between the generation of radicals and termination reactions occurring all along the irradiation process, which is all the more facilitated than the polymer continuously crosslinks upon irradiation.¹⁵

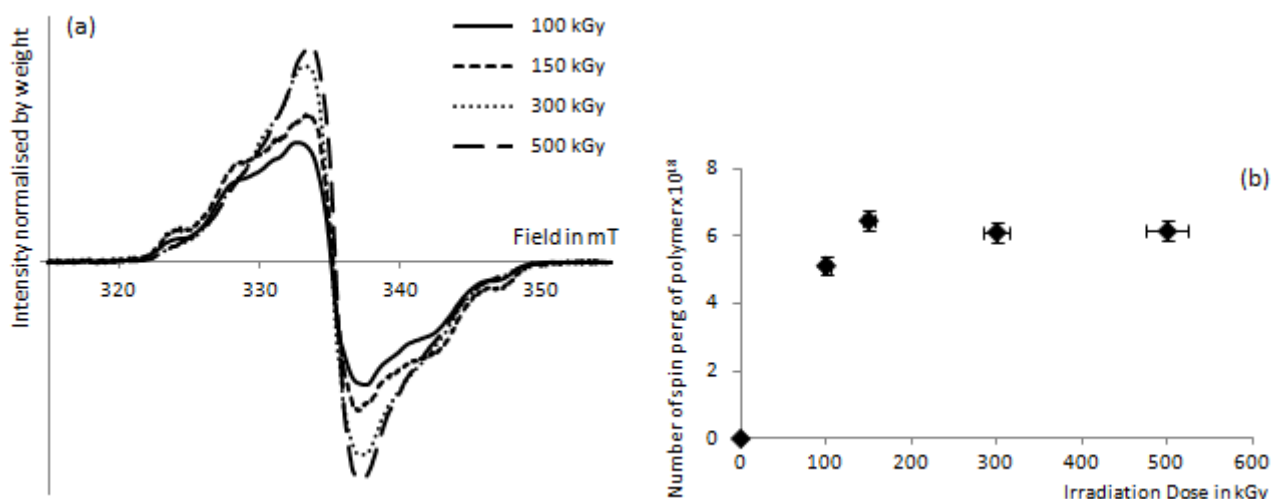


Figure 6. a) ESR spectra of γ -irradiated high molecular weight p(VDF-co-HFP) under anaerobic conditions for different doses – Intensity normalized by sample weight. (b) Concentration of radicals as a function of radiation dose.

The ESR simulation model was applied to the experimental ESR spectra obtained for different doses, and the only adjustable parameters were the relative percentages of each species. Simulations correlate very well the experimental data (Figure S4). Some small deviations are noticed at the center of the spectra, with a higher residual when compared to signal intensity, while the simulation curves correlate well with experimental data on the wings. The imperfect subtraction of the signal from irradiated quartz tube and the high signal intensity on this spectral range explain the deviations. Residual signal cannot be fitted meaning that no more species are hidden in this signal. By the way, the part of the signal which is not considered in the fit, through quantization by integration of the residual in absolute value, remains low. The values are 3.9%, 3.0 %, 6.9 % and 4.8 % for radiation dose of 100 kGy, 150kGy, 300 kGy and 500 kGy respectively. At the same time, the Spearman's correlation rank coefficient for all considered simulations are greater than 0.99. Refining the spectroscopic parameters (such as hyperfine coupling constants, linewidth, lineshape or g-position variables) by the WinSim program³³ do not lead to any improvement, neither a lowering of the residual nor a significant increase of the correlation parameter.

Variation of each radical concentration as a function of radiation dose is presented in Figure 7. The concentration of mid-chain radicals carried by VDF units presents the same global trend than PVDF homopolymer¹⁵ : while the concentration of polyenyl radicals (I) continuously increases with the dose, concentrations of radicals (II) and (III) increase until the threshold at 150 kGy is attained, then a sharp decrease is observed. While the concentration of end-chain radical (IV) was constant in the case of PVDF homopolymer whatever the dose,¹⁵ the one observed for p(VDF-co-HFP) is sharply

increased between 150 kGy and 300 kGy. For HFP-based radicals, their concentration increases until the threshold in total concentration is reached, then a pseudo-plateau appears.

Regarding the polyenyl radicals (I), the only species which are not directly obtained by irradiation, their response contributes more to the overall shape of the ESR spectra, with a significant increase of the signal intensity at the field center. Polyenyl radicals are in fact known to be preferentially formed at high dose⁴² at the expense of other ones.

The decrease observed for mid-chain radicals (II) and (III) is attributed to the higher crosslinking efficiency, with the increase of gel content and crosslinking density, as indirectly evidenced by sol-gel analyses through a lower solvent uptake (Figure 7 - Table 2). The latter phenomenon necessarily implies the consumption of such mid-chains species. Moreover, as radical (II) is stabilized by two highly electron-accepting fluoromethylene groups, the density of electron on the carbon bearing the radical is much lower than for radical (III), which density is highly localized on the fluoromethylene group: the latter is thus more reactive, and the decrease in terms of concentration is more pronounced. Interestingly, when looking at mid-chain radical (c) carried by a HFP unit, the profile is totally different and is related to its inner chemical stability induced by the CF₂ and CF₃ neighboring groups, associated to the steric hindrance of the rotating CF₃ group. Both these effects sharply lower the reactivity of this radical when compared to other mid-chains ones (II) and (III), and suggest that this species is not significantly taking part in the crosslinking during irradiation. Moreover, contrary to radicals (II) and (III) which generate radicals (I) by successive dehydrofluorination, radicals (c) cannot lead to polyenyl species as this reaction would imply elimination of F₂, a highly not favored reaction as it is highly endothermic.²⁷ As a result, the presence of HFP units well-distributed along the backbone reduces the rate of unsaturation for high dose when compared to PVDF. This was also confirmed by comparing the absorbance by UV-vis spectroscopy of films irradiated at 500 kGy (Figure 5): the absorbance of p(VDF-co-HFP) was lower at 275 nm (triene) and superior wavelength (upper-order unsaturations) than for PVDF.

Concentrations of end-chain radicals (g) slightly increase with the dose, until the plateau in concentration is reached, and then levels off. This is explained by the crosslinking efficiency which increases with dose until 300 kGy⁴³ and consequently reduces the end-chain mobility. Concentration of end-chain radical (V), the minor species obtained by irradiation, is very low whatever the dose, and keeps on decreasing with the dose. Indeed, this radical is highly reactive due to the high localization of the electron on the fluoromethylene group.

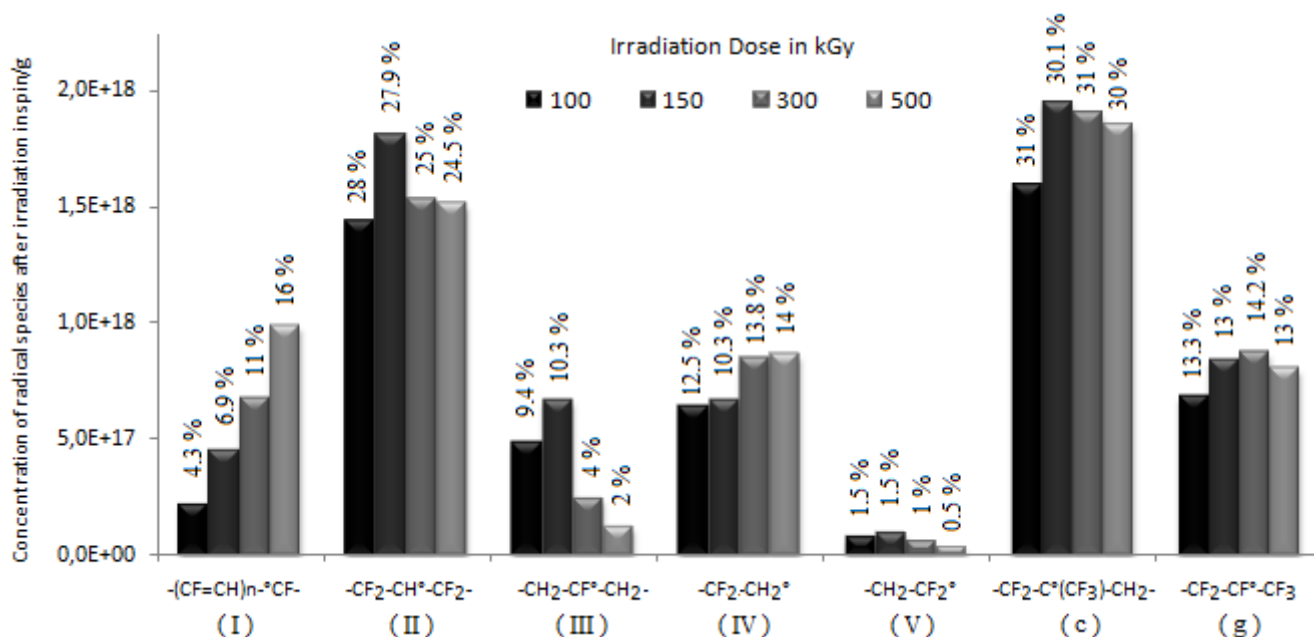


Figure 7. Detailed evolution of the concentration of each radical species with respect to radiation dose. The relative percentage of each species for a given dose is labeled.

III.2.4. EFFECT OF ANNEALING ON RADICALS.

III.2.4.1. IRRADIATION DOSE OF 150kGy.

The robustness of the ESR model was confirmed by first monitoring each radical concentration on p(VDF-co-HFP) samples irradiated at 150 kGy and subsequently annealed for different times at 373 K. This temperature is lower than the crystallization temperature ($T_c = 388K$, as determined by DSC), thus not affecting the degree of crystallinity of the polymers. The evolution of the ESR signals with the annealing time is shown in Figure 8a. The overall ESR signal is affected by the annealing time: the area globally decreases, which evidences a decrease of the overall radical concentration (Figure 8b). After 30 minutes, an apparent threshold value at around 1.10^{18} spin.g⁻¹, corresponding to ca. 16% of the initial concentration, is observed. This value is in the same order of magnitude than for PVDF annealed in the same conditions; these remaining radicals are expected to locate in the crystalline phase.¹⁵ Moreover, the shape of the ESR signals changes along annealing, confirming a redistribution of radicals species. Simulation was performed on each experimental curve, using the ESR parameters gathered in Table 1 while only intensities were adjustment parameters. Acceptable fits were obtained, with associated Spearman's rank coefficient greater than 0.98 (Figure S5). Integration of the residual in absolute value is currently 4.83%, 5.43 % and 6.78% for annealing time of 10 min, 30 min and 60 min, respectively. These control parameters are slightly higher for annealed samples than for non-annealed samples, mainly due to the signal-to-noise ratio.

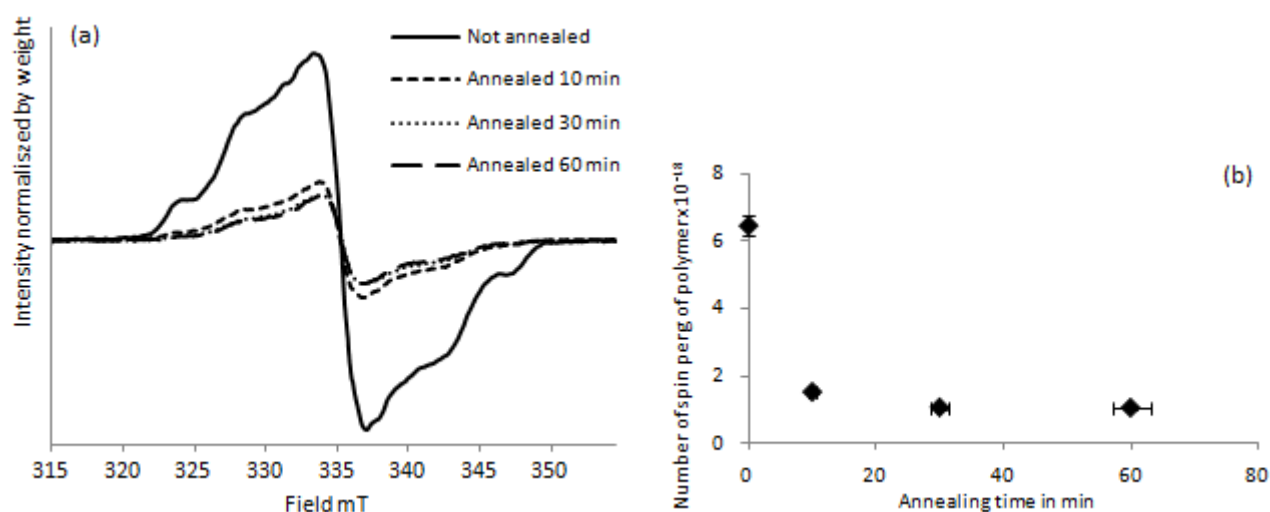


Figure 8. (a) ESR spectra obtained for p(VDF-co-HFP) irradiated at 150 kGy and annealed at 373 K for different durations. (b) Respective concentration of radicals for various annealing time.

Figure 9 presents the absolute concentration of each radical species as a function of annealing time. All concentrations decrease with annealing time, but polyenyl radicals between 30 min and 60 min of annealing, which suggests that they are formed to the expense of other radicals (mainly (II) and (III)). Species (III) and (V) almost disappeared, confirming that α -fluoro radicals based on VDF units represent the most reactive mid-chain and end-chain ones obtained by irradiation. Interestingly, decrease profile of radicals (II) resembles the one of radicals (IV), with respective concentration ratios being almost constant whatever the annealing time. This suggests that their reactivity is comparable, thus than chemical consideration (α -hydrogen radicals) prevails on mobility concern for this type of radicals. The highly stabilized tertiary radical (c) presents the slowest decay profile of all radicals directly obtained by irradiation (thus excluding polyenyl), which confirms its high stability. The decay profile of perfluorinated end-chain radical (h) is also pronounced, which evidence kind of reactivity upon annealing at high temperature, while its initial concentration suggested a relatively high stability. The gain in mobility at elevated temperature in this particular case prevails on the chemical stability afforded by the electron-acceptor character of the neighboring (CF_2) and (CF_3) groups. Moreover, its reactivity is rather more promoted by an elevation of temperature than the one of the other end-chain radical (IV); both information suggest that the relative high concentration (as determined before annealing) for radical (h) is mainly explained by the steric hindrance of the bulky CF_3 group, which limits recombination at low temperature.

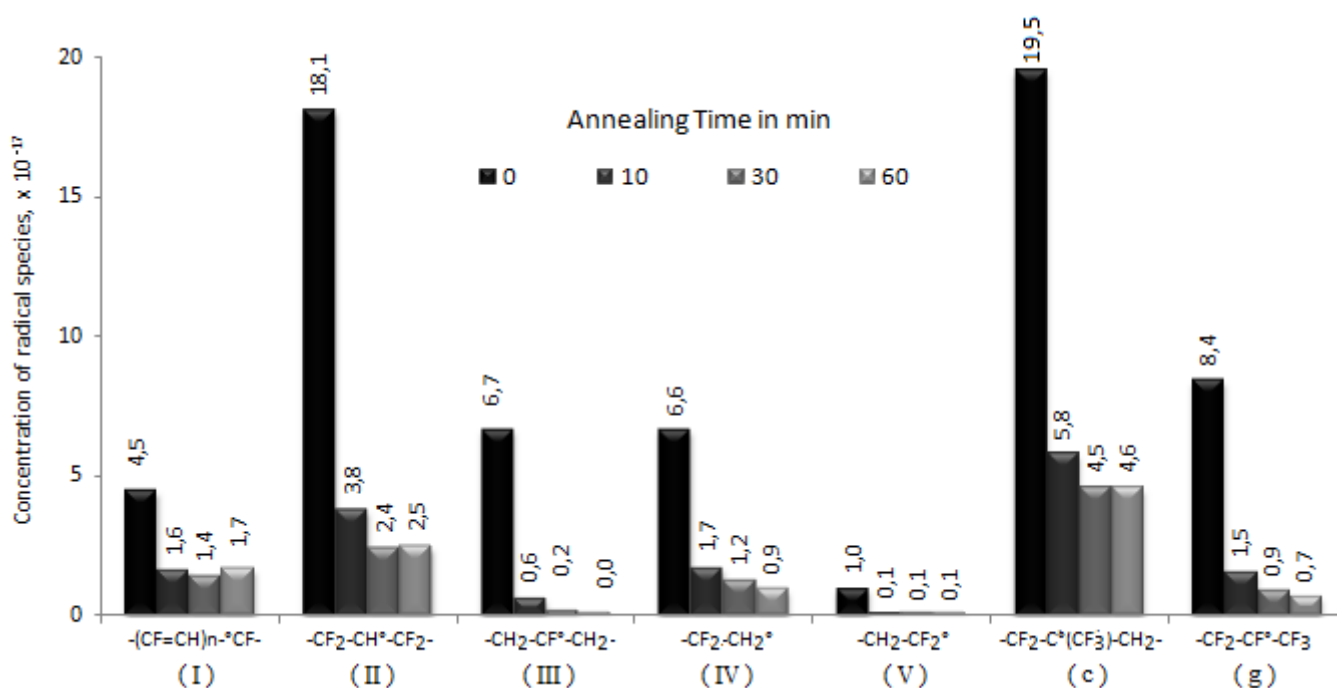
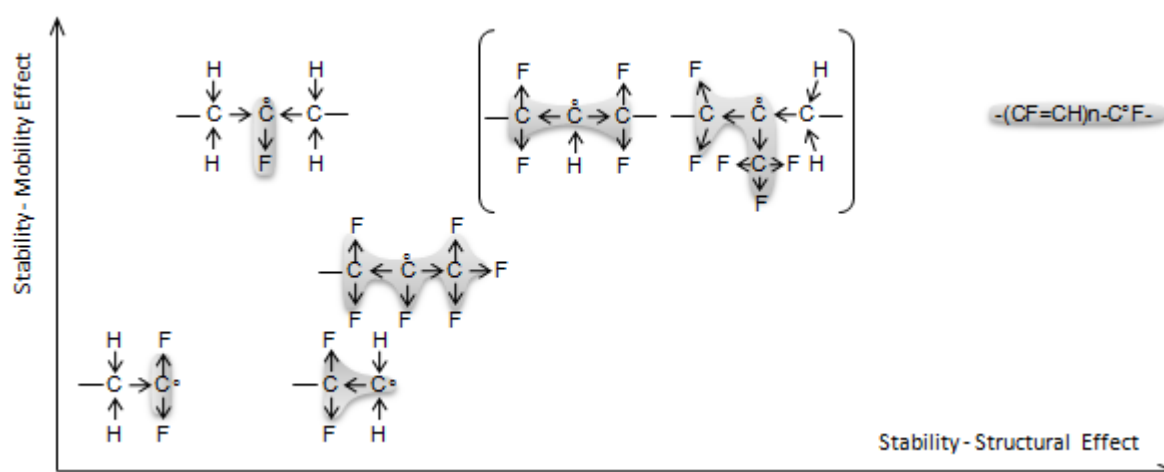


Figure 9. Evolution of the concentration of surviving radicals as a function of annealing time.

By the light of all the results above, based on the respective concentration of radicals generated by irradiation (at room temperature) on the one hand, and their remaining concentration after annealing (at elevated temperature) on the other hand, an ordering of radicals with increasing stability is proposed (scheme 4). Two important aspects, namely the chemical structure (atoms in α and β positions with respect to the radical) and the intrinsic mobility (mid-chain *vs* end-chain) including steric hindrance are taken into account.



Scheme 4. Proposal of radical reactivity ranking depending on both chain motion and structural effect. Inductive effect is represented by arrow and corresponding attraction of the free electron highlighted in grey.

III.2.4.2. COMBINED EFFECT OF ANNEALING AND RADIATION DOSE

In this last part, the effect of annealing at 373 K on samples priority irradiated at different dose is discussed. For each dose, the evolution of the ESR signals with the annealing time follows the same trend as the one reported above for 150 kGy : the concentration of radicals rapidly decreases until 30 minutes, and then stabilizes at a constant value. Moreover, the shape of the ESR signals is also affected until 30 minutes, then the spectra are superimposed. The results obtained after 60 minutes of annealing can be compared, firstly in terms of ESR shape (Figure 10a) and in terms of corresponding concentrations of radicals (Figure 10b). As can be seen, the spectra differ in both shape and area. An increase of radical concentration is first observed (until 300 kGy) before a pseudo-plateau appears, which concentration of remaining radicals represents around 25% of initial one at the given dose. The profile resembles the one previously encountered for PVDF, and was attributed to the different crosslinking density and gel content of the samples prior to annealing.¹⁵ The results obtained with sol-gel analyses conducted in DMF (Figure 4) prove that the same reasons apply in the case of p(VDF-co-HFP): diffusion of radical⁴² is hindered by crosslinked segments which consequently affect alkyl radical recombination.

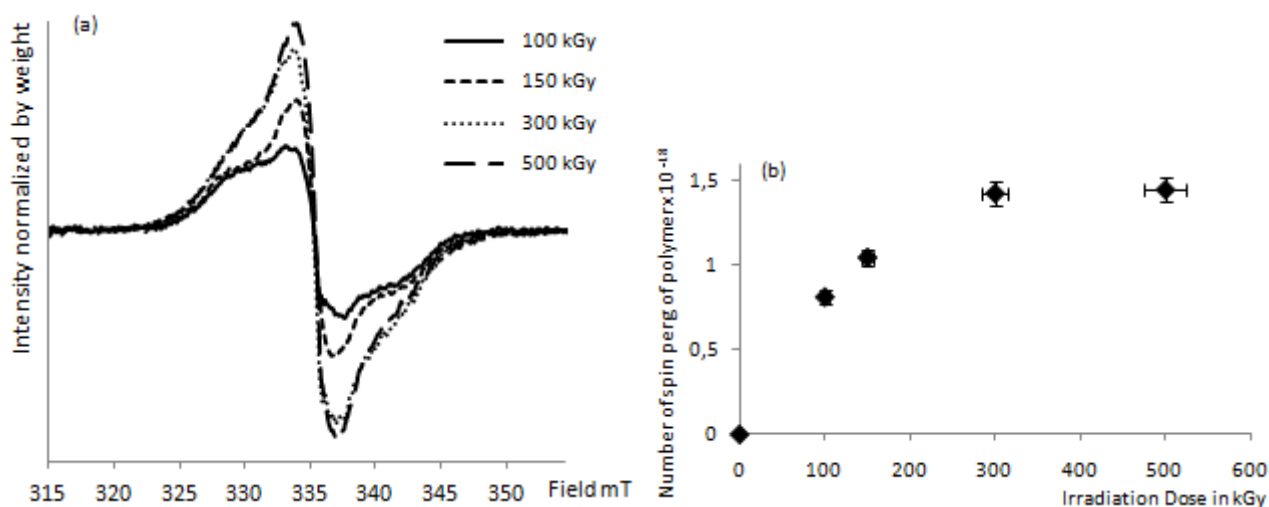


Figure 10. (a) Comparison of the first-derivative ESR spectra of p(VDF-co-HFP) γ -irradiated followed by an annealing of 60 min at 373 K for several radiation doses – Intensity normalized by sample weight. (b) Total amount of surviving radical per gram of polymer after the annealing as a function of dose.

When looking at the differences between the spectra, the signal at the center of the field scale (characteristic of polyenyl species (I)) is increased to the expense of the wings: this proves that the relative part of these radicals as well as their concentration are getting higher as the initial dose to which the sample was priority irradiated is high. This was confirmed by the concentration resolved by applying the simulation model to the experimental spectra obtained for samples annealed for 60

minutes at 373K. The simulated spectra are correctly fitting the experimental curves, as confirmed by Spearman's rank correlation average correlation parameters that are always greater than 0.98 (Figure S6). Integration of the residual in absolute value are slightly higher than for non-annealed samples, and comprised between 6.5 % and 7.5%. The comparison of each radicals concentration between the samples is presented in Figure 11. This graph confirms the significant increase of polyenyl radicals. Moreover, radicals (III) and (V) almost totally disappeared from the annealed sample. Independently of initial radiation dose, the parts of very stable end-chain radicals such as (IV) and (g) are almost constant, showing that they are not taking part of further rearrangement and crosslinking reactions occurring upon annealing.¹⁵ This means that they are dangling chains that can no longer react. Actually, the consumption of these species necessarily implies a termination reaction through combination and not a disproportionation.

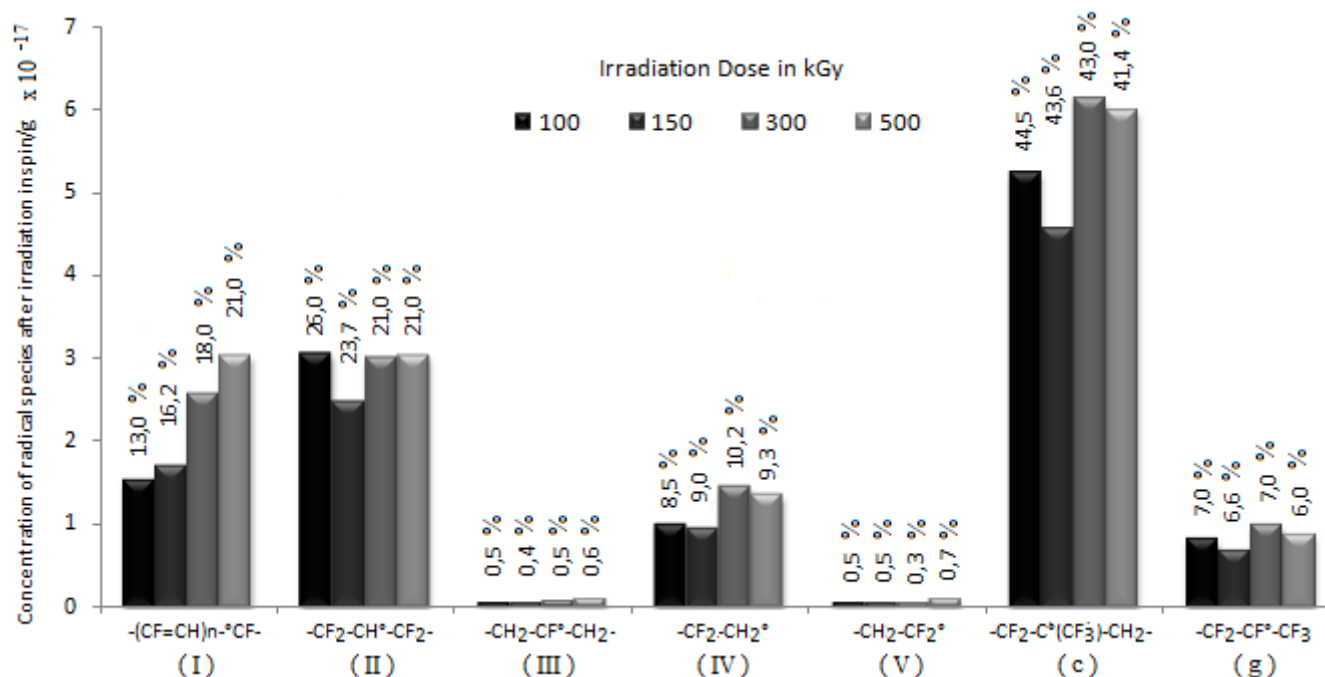


Figure 11. Evolution of the concentration of each radical remaining in p(VDF-co-HFP) irradiated at different doses and annealed at 373K during 60 min. The relative percentage of each species for a given dose is labeled.

CONCLUSION

The principal aim of this work was to study the nature of radicals formed during the γ -radiolysis of p(VDF-co-HFP). An ESR simulation model elaborated for the PVDF homopolymer has successfully been expanded to the case of this copolymer, by adding only two radical species which structure are related to HFP units. The ESR signals of each species have been isolated and have opened the possibility to probe their respective concentration upon a change of radiation dose or annealing. These studies were also used to test the robustness of the simulation. The model allows to emphasize that the stability of an entity depends on both its chemical environment and also its location, and that it can be modified during radiolysis by the formation of crosslinking. Additionally, a ranking of radical stability have been proposed depending on both these factors.

REFERENCES

1. Lovinger, A. J. Poly(vinylidene fluoride). In *Developments in crystalline polymers*; Bassett, D. C., Ed.; Elsevier Applied Science Publishers: London, 1982; Vol. 1, p 195.
2. Ameduri, B. From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends. *Chemical reviews* **2009**, 109 (12), 6632-6686.
3. Tournut, C. *Thermoplastic Copolymers of Vinylidene Fluoride in: Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*; John Wiley & Sons, Ltd. (UK): Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1997; pp 577-597.
4. Lyons, B. J. Radiation Crosslinking of Fluoropolymers – A Review. *Radiation Physics and Chemistry* **1995**, 45 (2), 159-174.
5. Forsythe, J. S.; Hill, D. J. T. Radiation chemistry of fluoropolymers. *Progress in Polymer Science* **2000**, 25 (1), 101-136.
6. Kasser, M. J.; Silverman, J.; Al-Sheikhly, M. EPR Simulation of Polyenyl Radicals in Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene. *Macromolecules* **2010**, 43 (21), 8862-8867.
7. Rosenberg, Y.; Siegmann, A.; Narkis, M.; Shkolnik, S. Low Dose γ -Irradiation of some Fluoropolymers: Effect of Polymer Chemical Structure. *Journal of Applied Polymer Science* **1992**, 45 (5), 783-795.
8. Makuuchi, K.; Masaharu, A.; Toshihiko, A. Effect of Evolved Hydrogen Fluoride on Radiation-Induced Crosslinking and Dehydrofluorination of Poly(vinylidene Fluoride). *Journal of Polymer Science. Polym Chemistry Edition* **1976**, 14 (3), 617-625.
9. Dumas, L.; Albela, B.; Bonneviot, L.; Portinha, D.; Fleury, E. Electron Spin Resonance Quantitative Monitoring of Five different Radicals in γ -Irradiated Polyvinylidene Fluoride. *Submitted*.
10. Helbert, J. N.; Wagner, B. E.; Poindexter, E. H.; Kevan, L. Matrix ENDOR of polyenyl radicals in polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1975**, 13 (14), 825-834.
11. Ohnishi, S. I.; Ikeda, Y.; Sugimoto, S. I.; Nitta, I. On the ESR Singlet Spectra Frequently Observed in Irradiated Polymers at a Large Dose. *Journal of Polymer Science* **1960**, 47 (149), 503-507.
12. Seguchi, T.; Tamura, N. Electron Spin Resonance Studies on Radiation Graft Copolymerization. I. Grafting Initiated by Alkyl Radicals Trapped in Irradiated Polyethylene. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition* **1974**, 12 (18), 1671-1682.
13. Goslar, J.; Hilczer, B.; Smogor, H. Radiation-Induced Modification of p(VDF/TrFe) Copolymers Studied by ESR and Vibrational Spectroscopy. *Applied Magnetic Resonance* **2008**, 34 (1-2), 37-45.
14. Goslar, J.; Hilczer, B.; Smogor, H. ESR Studies of Fast Electron Irradiated Ferroelectric Poly(Vinylidene Fluoride). *Acta Physica Polonica A* **2005**, 108 (1), 89-94.
15. Dumas, L.; Albela, B.; Bonneviot, L.; Portinha, D.; Fleury, E. Effect of dose and subsequent annealing on

- radicals distribution in γ -irradiated PVDF as quantitatively monitored by ESR: correlation between network features and radical type. *Submitted*.
16. Fortin, N.; Albela, B.; Bonneviot, L.; Rouif, S.; Sanchez, J.-Y.; Portinha, D.; Fleury, E. How does γ -irradiation affect the properties of a microfiltration membrane constituted of two polymers with different radiolytic behaviour? *Radiation Physics and Chemistry* **2012**, *81* (3), 331-338
 17. Pianca, M.; Bonardelli, P.; Tato, M.; Cirillo, G.; Moggi, G. Composition and sequence distribution of vinylidene fluoride copolymer and terpolymer fluoroelastomers. Determination by ^{19}F nuclear magnetic resonance spectroscopy and correlation with some properties. *Polymer* **1987**, *28* (2), 224-230.
 18. Murasheva, Y. M.; Shashkov, A. S.; Galil-Ogly, F. A. Analysis of ^{19}F NMR Spectra of Vinylidene Fluoride-Trifluorochloroethylene Copolymers. *Polymer Science U.S.S.R. A* **1979**, *21* (4), 968-974.
 19. Murasheva, Y. M.; Shashkov, A. S.; Dontsov, A. A. Analysis of the ^{19}F NMR spectra of copolymers of vinylidene fluoride with tetrafluoroethylene, and of vinylidene fluoride with tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene. The use of an empirical additive scheme and of the principle of alternation. *Polymer Science U.S.S.R. A* **1981**, *23* (3), 711-720.
 20. Isbester, P. K.; Brandt, J. L.; Kestner, T. A.; Munson, E. J. High-Resolution Variable-Temperature ^{19}F MAS NMR Spectroscopy of Vinylidene Fluoride Based Fluoropolymers. *Macromolecules* **1998**, *31* (23), 8192-8200.
 21. Allayarov, S. R.; Konovalikhin, S. V.; Olkhov, Y. A.; Jackson, V. E.; Kispert, L. D.; Dixon, D. A.; Ila, D.; Lappan, U. Degradation of γ -irradiated linear perfluoroalkanes at high dosage. *Journal of Fluorine Chemistry* **2007**, *128* (6), 575-586.
 22. Iwasaki, M.; Toriyama, K. Photoinduced and Thermal Radical Conversions in γ -Irradiated Copolymers of Tetrafluoroethylene and Hexafluoropropylene as Studied by Electron Spin Resonance. *The Journal of Chemical Physics* **1967**, *47* (2), 559-563.
 23. Iwasaki, M.; Toriyama, K.; Sawaki, T.; Inoue, M. Electron Spin Resonance of γ -Irradiated Tetrafluoroethylene-Hexafluoropropylene Copolymers. *The Journal Of Chemical Physics* **1967**, *47* (2), 554-559.
 24. Iwasaki, M.; Toriyama, K. ESR study on the photoinduced isomerization of the tert- to isobutyl radical in γ -irradiated isobutyl bromide. *The Journal of Chemical Physics* **1967**, *46* (7), 2852-2853.
 25. Klimova, M.; Tino, J.; Borsig, E.; Ambrovic, P. The Effect of Crosslinking on the Reactivity of Free Radicals in Isotactic Polypropylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1985**, *23* (1), 105-111.
 26. Kuzuya, M.; Ito, H.; Kondo, S. I.; Noda, N.; Noguchi, A. Electron Spin Resonance Study of the Special Features of Plasma-Induced Radicals and Their Corresponding Peroxy Radicals in Polytetrafluoroethylene. *Macromolecules* **1991**, *24* (25), 6612-6617.
 27. Allayarov, S. R.; Gordon, D. A.; Kim, I. P. Radiolysis of n-perfluoroalkanes and polytetrafluoroethylene. *Journal of Fluorine Chemistry* **1999**, *96* (1), 61-64.
 28. Kispert, L. D.; Rogers, M. T. Temperature dependence of the ESR spectrum of $\text{CO}_2\text{CF}_2\text{CFCO}_2^-$ in irradiated sodium perfluorosuccinate. *The Journal of Chemical Physics A* **1977**, *54* (8), 3326-3335.
 29. Siegel, S.; Hedgpeth, H. Chemistry of Irradiation Induced Polytetrafluoroethylene Radicals: I. Re-examination of the EPR Spectra. *The Journal of Chemical Physics* **1967**, *46* (10), 3904-3912.
 30. Matsugashita, T.; Shinohara, K. Electron Spin Resonance Studies of Radicals Formed in Irradiated Polytetrafluoroethylene. *The Journal Of Chemical Physics* **1961**, *35* (5), 1652-1656.
 31. Allayarov, S. R.; Mikhailov, A. I.; Barkalov, I. M. Analysis of the ESR Spectra of the $\sim\text{CF}_2\text{CFCF}_2\sim$ Macroradical Trapped in a γ -Irradiated Polytetrafluoroethylene Matrix at 77 K. *High Energy Chemistry* **2000**, *34* (3), 141-144.
 32. Shiotani, M.; Persson, P.; Lunell, S.; Lund, A.; Williams, F. Structures of Tetrafluorocyclopropene, Hexafluorocyclobutene, Octafluorocyclopentene and Related Perfluoroalkene Radical Anions Revealed by Electron Spin Resonance Spectroscopic and Computational Studies. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110* (19), 6307-6323.
 33. Duling, D. R. Simulation of Multiple Isotropic Spin Trap EPR Spectra. *Journal of Magnetic Resonance, Series B* **1994**, *104* (2), 105-110.
 34. Gerson, F.; Huber, W. *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2003.

35. Komaki, Y.; Ishikawa, N.; Morishita, N.; Takamura, S. Radicals in heavy ion-irradiated polyvinylidene fluoride. *Radiation Measurements* **1996**, 26 (1), 123-129.
36. Hill, D. J. T.; Mohajerani, S.; Pomery, P. J.; Whittaker, A. K. An ESR study of the radiation chemistry of poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) at 77 and 300 K. *Radiation Physics and Chemistry* **2000**, 59 (3), 295-302.
37. Waterman, D. C.; Dole, M. Ultraviolet and infrared studies of free radicals in irradiated polyethylene. *Journal of Physical Chemistry A*. **1970**, 74 (9), 1906-1912.
38. Kuzuya, M.; Niwa, J.; Noguchi, T. Electron spin resonance study on plasma-induced surface radicals of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer. *Polymer Journal A*. **1995**, 27 (3), 251-255.
39. Mitov, S.; Hübner, G.; Brack, H. P.; Scherer, G. G.; Roduner, E. In situ Electron Spin Resonance Study of Styrene Grafting of Electron Irradiated Fluoropolymer Films for Fuel Cell Membranes. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2006**, 44, 3323-3336.
40. Palacio, O.; Aliev, R.; Burillo, G. Radiation Graft Copolymerization of Acrylic Acid and N-Isopropylacrylamide from binary mixtures onto Polytetrafluoroethylene. *Polymer Bulletin A*. **2003**, 51 (3), 191-197.
41. Li, J.; Sato, K.; Ichiduri, S.; Asano, S.; Ikeda, S.; Iida, M.; Oshima, A.; Tabata, Y.; Washio, M. Pre-irradiation induced grafting of styrene into crosslinked and non-crosslinked polytetrafluoroethylene films for polymer electrolyte fuel cell applications. I: Influence of styrene grafting conditions. *European polymer journal A*. **2004**, 40 (4), 775-783.
42. Aymes-Chodur, C.; Esnouf, S.; Le Moël, A. ESR Studies in γ -irradiated and PS-Radiation-Grafted Poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2001**, 39, 1437-1448.
43. Dargaville, T. R.; Celina, M.; Clough, R. L. Evaluation of vinylidene fluoride polymers for use in space environments : Comparison of radiation sensitivities. *Radiation Physics and Chemistry* **2006**, 75 (3), 432-442.

SUPPORTING INFORMATION

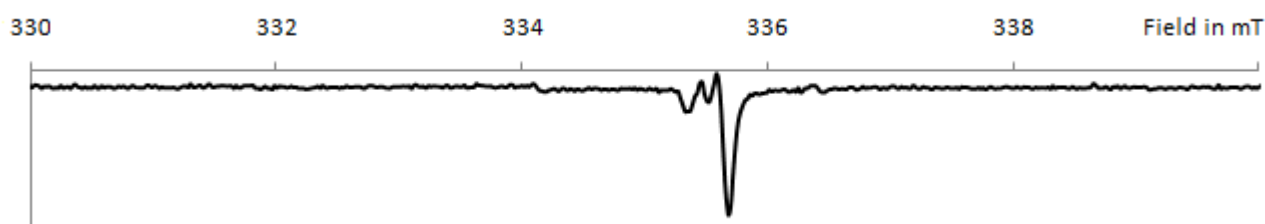


Figure S1. ESR signal of irradiated tube in quartz.

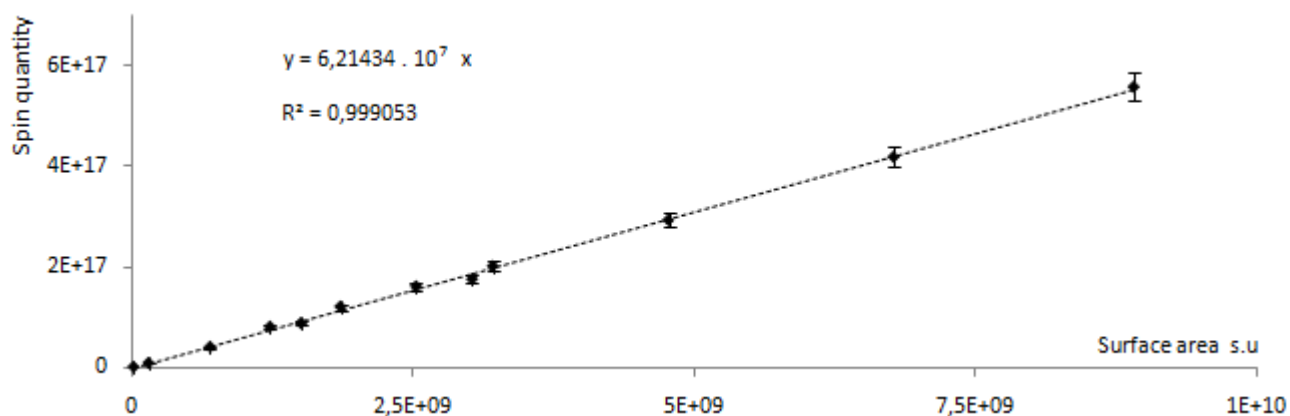


Figure S2. Calibration curve determined using DPPH as a standard showing correspondence of spin quantity with surface area determined after the double integration process.

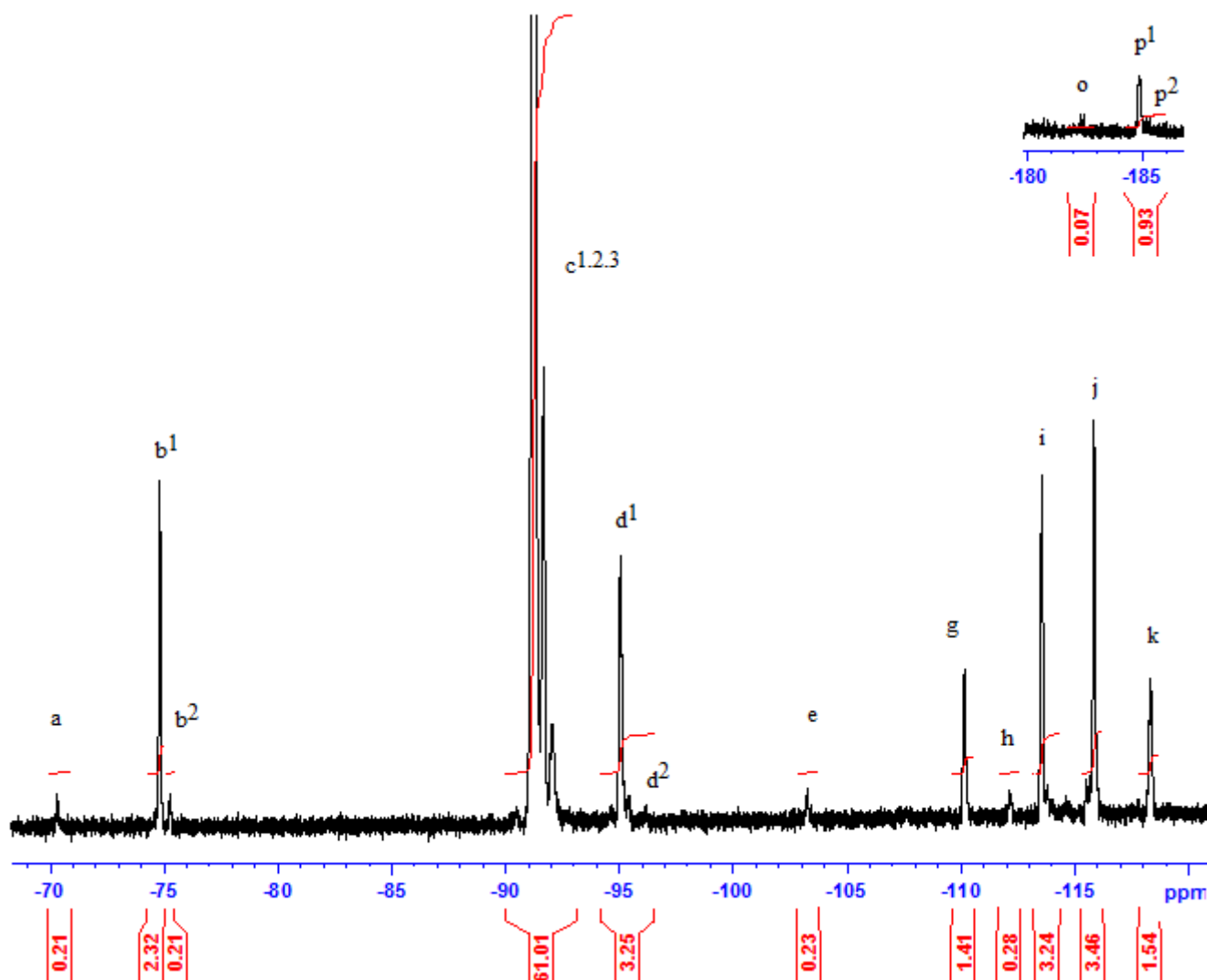


Figure S3. ^{19}F NMR spectrum of the unirradiated p(VDF-co-HFP).

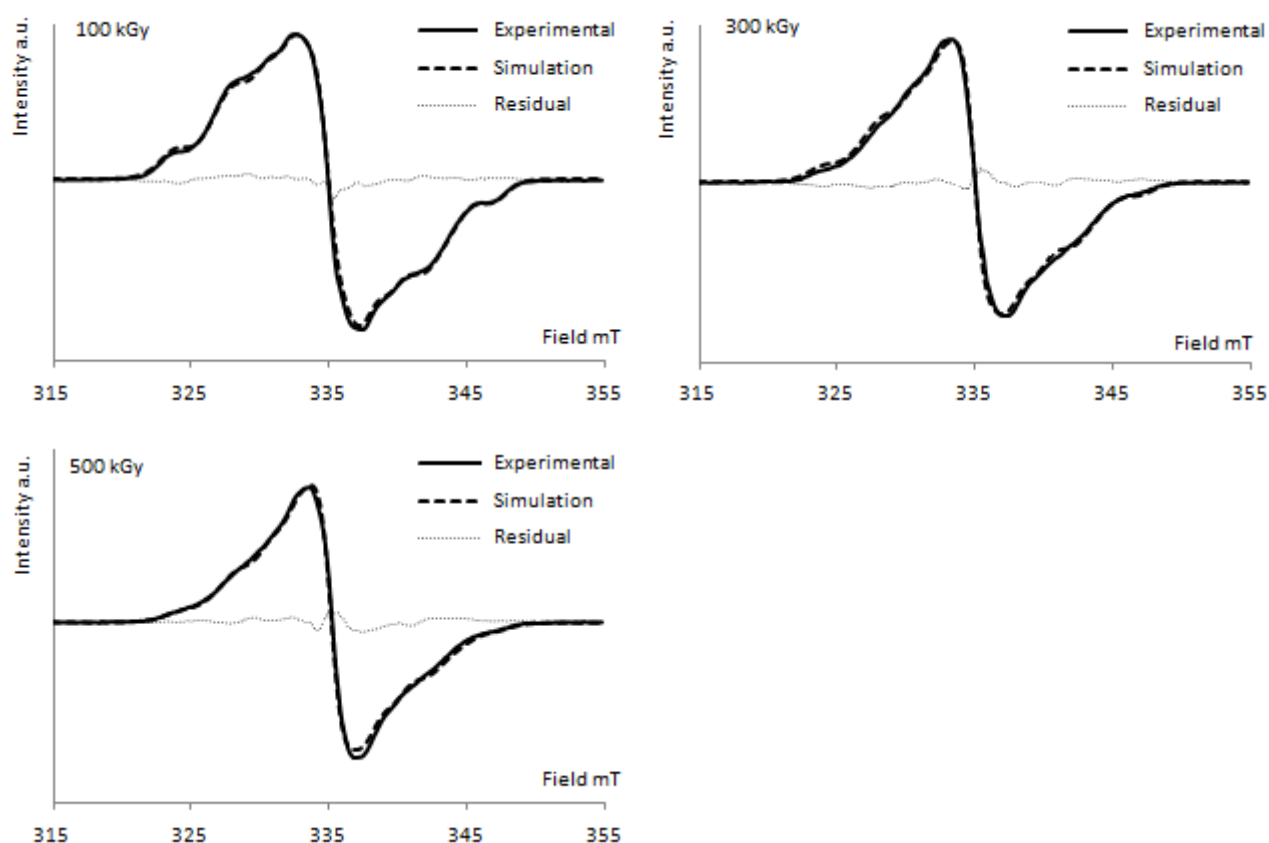


Figure S4. Experimental and simulated spectra of γ -irradiated p(VDF-co-HFP) at 100 kGy, 300 kGy, 500 kGy and their corresponding residual

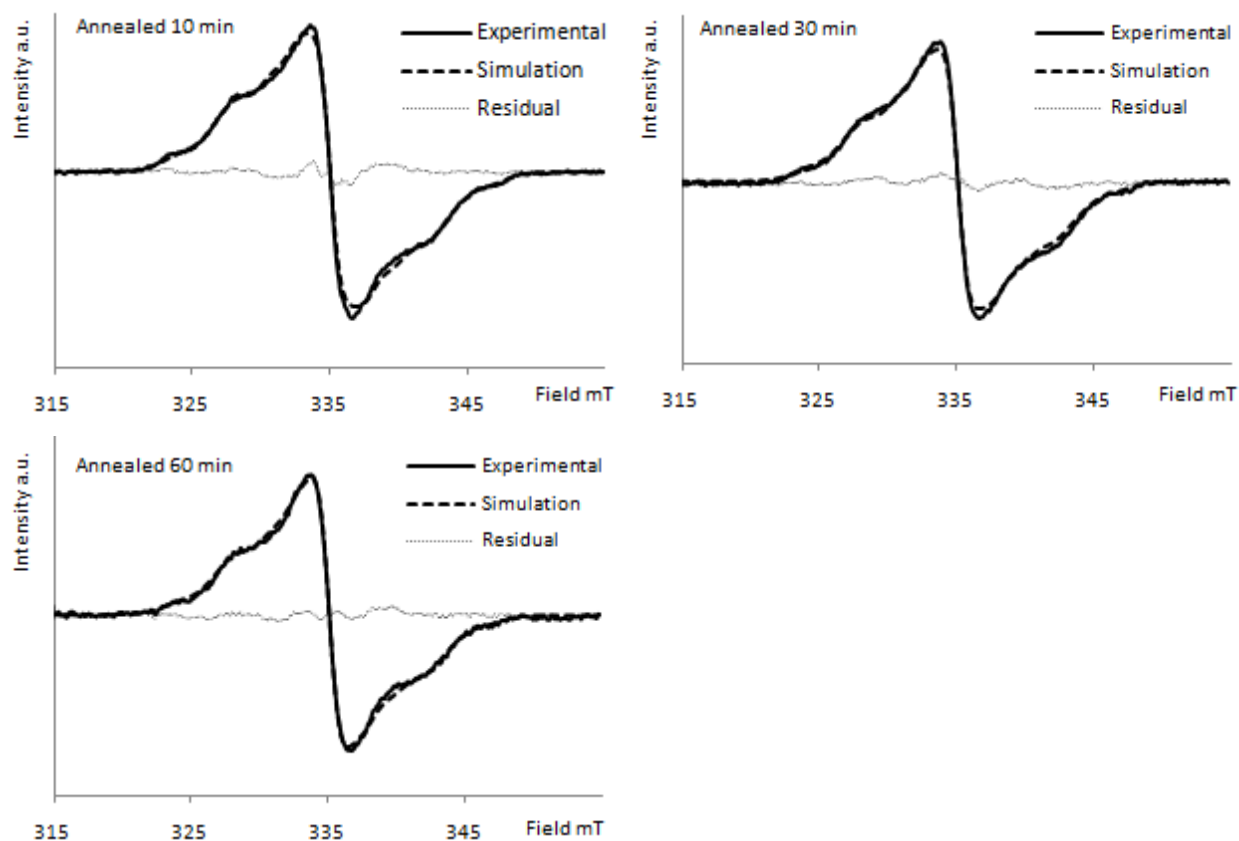


Figure S5. Experimental and simulated spectra of γ -irradiated p(VDF-co-HFP) at 150 kGy annealed at 373 K during 10, 30 and 60 min.

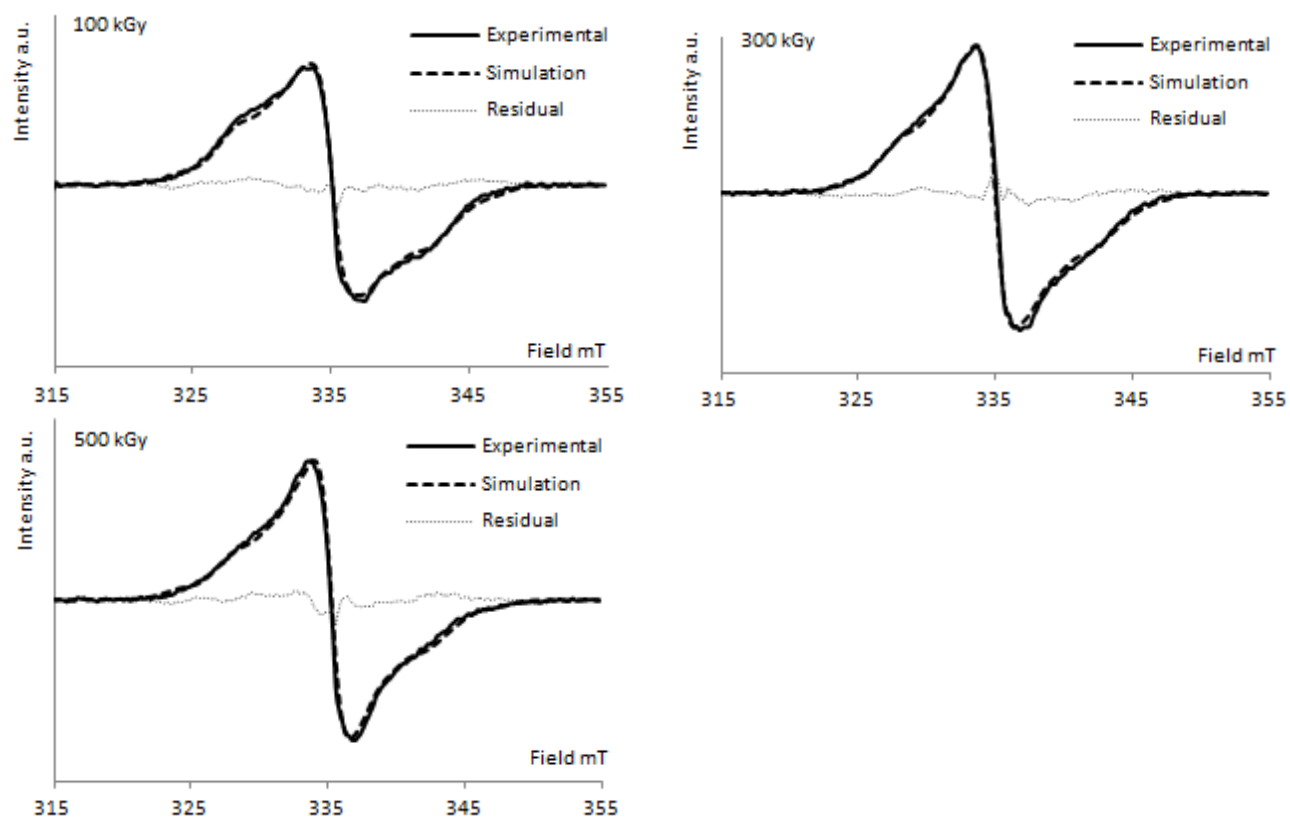


Figure S6. Experimental and simulated spectra of γ -irradiated p(VDF-co-HFP) at several doses and annealed at 373 K during 60 min

Table S1. Assignment of ^{19}F NMR resonances of p(VDF-co-HFP)

Signal	δ (ppm vs CFCl_3)	Assignment
a	70.3	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2$
		$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CF}_2\text{-CH}_2$
b ¹	74.8	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-}$
		$\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-}$
b ²	75.2	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})$
c ¹	91.3	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2$
c ²	91.5	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-}$
c ³	92.0	$\text{CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2$
d ¹	95.0	$\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2$
		$\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2$
d ²	96.2	$\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})$
e		$\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-}$
	101.4	$\text{CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-}$
	102.6	$\text{CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CF}_2$
	103.2	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2$
		$\text{CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})$
f ¹	108.6	$\text{CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})$
f ²	109.6	$\text{CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})$
g	110.0	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})$
		$\text{CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2$
h	112.1	$\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})$
		$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})$
i	113.5	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2$
j	115.9	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2$
k	115.3	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CH}_2\text{-CF}_2$
	119.5	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CF}_2\text{-CH}_2$
o	182.3	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2$
		$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CF}_2\text{-CH}_2$
p ¹	185.0	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2$
		$\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CH}_2\text{-CF}_2$
p ¹²	185.2	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}(\underline{\text{CF}_3})$

CONCLUSION DU CHAPITRE

Le travail principal développé dans cette partie consistait en l'élaboration d'un modèle de simulation de spectre RPE permettant de déterminer la nature et la proportion de chaque radical formé lors de l'irradiation, sous atmosphère inerte, d'une matrice de PVDF. Bien que la littérature faisait état de cinq espèces radicalaires, la simulation de leurs réponses RPE n'étaient connus que pour certains radicaux, et pour les autres manquaient notamment les valeurs des constantes de couplage hyperfins. L'estimation de ces paramètres de simulation a été proposée en se basant sur les valeurs déterminées pour des espèces radicalaires de structure chimique proche, comme les radicaux perfluorés. Les valeurs des paramètres ont ensuite été affinées afin d'obtenir la meilleure recouvrance du spectre simulé et expérimental. La signification physique des valeurs des constantes de couplages hyperfins, de largeurs de raies et de g a été discutée. La concentration de chacun des radicaux a ainsi pu être déterminée et traduit leur stabilité relative, qui dépend de deux facteurs : la mobilité de la chaîne et l'environnement chimique. Ainsi, les radicaux de milieu de chaîne sont plus stables (car moins mobiles) que ceux localisés en bout de chaîne, ce qui diminue la probabilité de réaction de terminaison irréversible. De même, les radicaux dont l'électron célibataire est délocalisé par effet mésomère ou inductif sont plus stables que les radicaux dont l'électron est fortement localisé sur le carbone en position α .

La seconde publication a été l'occasion de mettre en application le modèle établi. L'évolution de la forme des signaux RPE en fonction de la dose d'irradiation et du temps de recuit à 373 K a pu être reliée à la redistribution de la proportion de chaque espèce. Les variations de leur concentration, fonction de leur réactivité, ont aussi pu être mises en relation avec la formation d'un réseau. Ainsi, une diminution des espèces de milieu de chaîne coïncide avec une augmentation de la densité du réseau, déterminée par des mesures sol-gel. De plus, les études de l'influence de la durée de recuit ont montré que la densification du réseau augmentait la stabilité des espèces en réduisant la mobilité moléculaires des chaînes.

L'objectif principal de la troisième publication concernait la détermination de la nature des radicaux formés lors de l'irradiation du copolymère p(VDF-co-HFP) présentant 2,65 % en mole de motif HFP à partir de spectre RPE expérimentaux. La difficulté principale résidait en l'identification des radicaux issus de la présence de l'HFP, ainsi que la détermination de leurs paramètres de simulation. Basé sur une étude de la microstructure des chaînes polymères, deux nouvelles espèces radicalaires relatives à l'unité HFP ont été intégrées au modèle de simulation établi pour l'homopolymère PVDF. Un modèle a été proposé et a permis d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux (dose d'irradiation, temps de recuit). Les concentrations de chacune des espèces ont

été discutées et comparées au cas de l'homopolymère, et sont en bonne adéquation avec la meilleure propension du copolymère à réticuler comparativement à l'homopolymère PVDF.

Cette partie, consacrée principalement à l'étude RPE des polymères irradiés, montre toutes les possibilités qu'offre cette technique pour étudier la radiolyse des matériaux polymères. Néanmoins, le nombre d'espèces radicalaires et la complexité de leurs interactions n'ont pas permis de déterminer les mécanismes de réaction aboutissant à leur consommation. Les tendances observées peuvent cependant constituer de précieux indices lorsqu'elles sont comparées aux évolutions d'autres propriétés. De plus, la simulation des spectres RPE est complexe et la multiplication des espèces à simuler rend l'exercice périlleux ; en effet, la corrélation entre la simulation et le spectre expérimental peut être améliorée en intégrant et/ou utilisant des paramètres dont la signification physique peut être altérée. La connaissance partielle des espèces générées lors de l'irradiation et de leurs constantes de simulation associées constitue une des limites de la démarche. Afin d'illustrer ceci, la discussion autour d'un autre copolymère intégrant des unités CTFE p(VDF-co-CTFE) comprenant 4,56 % en mole d'unités CTFE est présentée en Annexe 1. Trop d'incertitudes et de doutes subsistaient quant à la sélection des espèces à simuler et à la détermination de leurs constantes de couplage hyperfins, ce qui a rendu impossible l'établissement d'un modèle de simulation pour ce type de copolymère.

Enfin, une étude supplémentaire a été réalisée afin de déterminer la quantité et le devenir des radicaux libres exposés au contact de l'air. Cette étude est présentée en Annexe 2.

CHAPITRE III.

LE RAYONNEMENT γ COMME METHODE DE MODIFICATION DES PROPRIETES MACROSCOPIQUES.

INTRODUCTION

Après avoir étudié la radiolyse des matrices à travers l'étude des espèces radicalaires formées et leur impact sur la formation d'un réseau, cette partie se consacre à apporter une réponse "Matériaux" à la problématique initialement posée qui consiste à limiter le gonflement des matrices PVDF par un électrolyte tout en conservant de bonnes affinités physico-chimiques avec celui-ci.

Une première section vise ainsi à déterminer l'impact du rayonnement γ sur les propriétés macroscopiques du PVDF et des deux copolymères p(VDF-co-HFP) et p(VDF-co-CTFE). Une stratégie de réticulation ayant été retenue dans un premier temps pour limiter le gonflement, la caractérisation du réseau formé lors de l'irradiation constitue une part importante du travail effectué. La tenue mécanique, critère important pour le procédé d'élaboration des supercapacités, est aussi étudiée. L'influence de la dose d'irradiation et de la nature de la matrice polymère est présentée. Enfin, une attention particulière est accordée à l'amélioration de la densité de réticulation. Nous verrons comment, à travers l'incorporation d'un agent réticulant, le triallyl isocyanurate (TAIC) nous avons pu atteindre une partie des objectifs initiaux (Partie I).

Dans la seconde section, une approche différente relative à la modulation des propriétés de surfaces du PVDF sera présentée. Les polymères fluorés étant connus pour leur résistance chimique élevée, le radiogreffage d'un monomère permettant une modification ultérieure sans toutefois diminuer la stabilité électrochimique du PVDF est envisagée. Ainsi, cette stratégie vise à allier les bénéfices liés à la réticulation sous rayonnement de la matrice et la possibilité de moduler les interactions de surface polymère/électrolyte. Nous décrirons alors les procédés de radiogreffage d'un monomère fluoré, le 2,3,4,5,6-pentafluorostyrene (PFS) et la post-modification mis en œuvre à travers une réaction chimiosélective avec un mercaptoalcool. En particulier, les moyens de caractérisation associés aux deux étapes de modification seront présentés. Enfin, les propriétés de surface seront discutées à travers l'étude de la mouillabilité avec différents liquides sondes, tels que l'eau et l'acétonitrile, ce dernier constituant le milieu de référence en tant que solvant utilisé dans les applications supercapacités (Partie II).

I. γ -IRRADIATED VINYLIDENEFLUORIDE BASED POLYMERS IN SITU REINFORCED BY A CROSSLINKING AGENT.

Polyvinylidene fluoride and its copolymers containing either hexafluoropropene or chlorotrifluoroethylene were subjected to γ -radiation in argon up to doses of 500 kGy. The macroscopic behavior of the irradiated materials was investigated and correlated to the ability of the polymers to form crosslinks. The network formation was revealed by swelling tests while crosslinking density was evaluated from rheological measurements. The influence of polymer matrix was compared and a part of the study was then focused on the increase of crosslinking efficiency. For this purpose, a chemical crosslinker, namely triallyl isocyanurate (TAIC) which is sensitive to free radical reactions was incorporated into the polymer matrix. The effect of crosslinker concentration for a given dose was studied with the 3 different fluorinated matrix. Significant increases of both mechanical properties and gel content, as well as a relevant decrease of solvent uptake as determined with using two solvents, dimethylformamide and acetonitrile, have been observed until the rate of TAIC reaches 10 wt%. This improvement is especially noticeable in the case of copolymers. Studies of the effect of radiation dose for a given TAIC rate have shown that the properties reach a threshold value from 300 kGy and that the major influent parameter is the crosslinker concentration.

INTRODUCTION

Owing to their exceptional chemical and thermal resistance combined with their low surface energy poly(vinylidene fluoride) (PVDF) based polymers were applied in a wide range of applications, from the medical field to the energy one.¹ Thus the use of fluorinated polymers was considered as microporous membranes for conventional batteries or supercapacitor according to their excellent mechanical properties and electrical stabilities. In such application affinity with the liquid medium is also required as well as a conservation of the dimensional integrity. Indeed, the compromise between a good wetting of the polymer membrane and a limited swelling without any dissolution is one of the most important parameters needed in electrical separators.² These antagonist properties could be partially reached with PVDF or PVDF copolymers since crystalline regions can provide sufficient mechanical integrity to the membrane.³

Another strategy consist in using polymers blend in which one of the component is not soluble in the electrolyte medium as polystyrene (PS) in the case of p(VDF-co-HFP) /PS blends.⁴ Crosslinking the membranes was also reported as a relevant strategy to fulfill the aforementioned requirements, by

using either a crosslinking agent such as polyethylene glycol dimethacrylate (PEGDMA)⁵ or by submitting a p(VDF-co-HFP) copolymer to the irradiation of Li ion.⁶ The latter approach can be applied on materials already processed and does not need a pre-modification of the matrix or addition of further initiator.

Despite such advantages, and to the best of our knowledge, no other work upon the crosslinking of PVDF-based materials induced by irradiation has been mentioned in the literature, while the use of ionizing radiation applied on polymers has been intensively studied since the 1960s and reviewed several times.^{7,8} Radiation involves the generation and reaction of radical species and can be summarized as a competition of mechanisms of crosslinking and chain scission. Based on numerous reported works related to many fluoro-based polymers irradiated in different conditions, Lyons et al.⁷ have ordered fluoropolymers with increasing crosslink efficiency, and PVDF homopolymer turns out to be comprised between poly(vinylidene fluoride – co – chlorotrifluoroethylene) p(VDF-co-CTFE), the presence of a chlorine atom reducing the crosslinkability and the poly(vinylidene fluoride – co – hexafluoropropene) p(VDF-co-HFP). However with radiation doses commonly envisioned in industrial field (< 100 kGy), the solvent uptake factor, *i.e.* the weight fraction of solvent contained in polymer gel, remains higher than 1000 % whatever the VDF-based polymers.⁹ Obviously, if the crosslink density were increased, the solvent uptake would decrease. One way to proceed is by thermal control: as an example, it has been reported that when temperature rises from 0 to 120 °C, PVDF samples lead to higher gel content, from 20% to 60 % when irradiated at a given dose of 150 kGy.^{10, 11} However this method is limited because the temperature has to be controlled and tunable during the irradiation step. By the way, the most common method to promote the radiation crosslinking is the use of additional polyfunctional monomers incorporated in the matrix prior to irradiation. Crosslinking efficiency depends on both their miscibility with the polymer and their functionality as shown by Makuuchi et al.¹⁰ for a series of acrylate monomers. The latter are generally di- and tri-functional vinyl compounds but allyl functions are in some cases more suitable due to their lower reactivity with temperature.⁷

Surprisingly the triallylisocyanurate or TAIC, commonly used to crosslink VDF-based polymers with the use of free radical initiators such as peroxides,¹² has scarcely been employed in combination with γ -radiation. Only few patents¹³⁻¹⁶ claim the crosslinking of VDF-based polymers containing CTFE and HFP units whereas the works of Forsythe et al.¹⁷ proposed a mechanism of crosslinking fluoroelastomers. Herein we present a detailed comparison of the γ -radiation crosslinking of three different fluoropolymers: PVDF, p(VDF-co-HFP) and p(VDF-co-CTFE) and the impact of the introduction of TAIC at various concentrations. In particular, the mechanical properties as well as the uptake of solvent were investigated in depth in relation with the crosslinking density.

I.1. EXPERIMENTAL SECTION

I.1.1. MATERIALS

Commercially granulated PVDF homopolymer Kynar 740, poly(vinylidene fluoride – co – hexafluoropropene) SEP Batt 2740 and poly(vinylidene fluoride – co – chlorotrifluoroethylene) SEP Batt 2734 were provided by Arkema, France. Comonomer contents are about 6 wt% and 8 wt% for S2740 and S2734, respectively. All polymers were tested as H2-type dumbbell-shaped specimen formed by an extrusion-injection process. Triallyl isocyanurate (TAIC) was supplied from Sigma-Aldrich and used as received without any further purification treatment. Dimethylformamide (DMF) and acetonitrile used in sol-gel analysis were supplied from Carlo Erba.

I.1.2 METHODS

The extrusion process was performed using a twin screw DSM microcompounder. Pristine polymers were sheared with at 100 rpm speed, at 200 °C for the homopolymer and 190 °C for the copolymers, and injected in a 1.5 cm³ mold at 25 °C to obtain dumbbell-shaped specimens. TAIC was pre-incorporated in the polymer matrix using a dissolution process to avoid excessive loss of TAIC during the extrusion process. Granulated polymers and TAIC with percentage of 3, 7, 10, and 13 wt% were extruded at 190 °C and 180 °C for the homopolymer and the copolymers respectively. The mixtures were sheared during 3 min and the rate of TAIC was verified using a thermogravimetric analysis. Samples were stocked at -18 °C to prevent any diffusion and exudation of TAIC.

Specimens were placed into Schlenk tubes, vacuumed at ambient temperature, purged with argon several times and finally kept under argon atmosphere. The tubes were then placed into a vacuum bell jar under argon to avoid any oxygen contamination. Irradiations were carried out using an industrial ⁶⁰Co gamma source at room temperature with dose rate of 0.7 kGy.h⁻¹. An annealing at 100 °C under argon was performed after the irradiation in order to favor the reaction of remaining radicals.¹⁸⁻²⁰

DSC measurements were carried out by using Q20 (TA instruments). Samples were heated from -80 °C to 200 °C under nitrogen flow (50 mL.min⁻¹) with a rate of 10 °C.min⁻¹, held at 200 °C for one minute and cooled to -80 °C at the same rate before a second heating run. Crystallinity yields were calculated with using the enthalpy change of melting as measured during the second heating run, corrected to the weight fraction of polymer contained in the sample, and compared to the enthalpy change of melting of a 100% crystalline PVDF homopolymer ΔH_f^0 (104.7 J.g⁻¹).

Stress-strain curves in tension were obtained using an MTS 2/M electromechanical testing system at 22 ± 1 °C and $50 \pm 5\%$ relative humidity at cross-head speed of 10 mm.min^{-1} corresponding to a $\dot{\epsilon}$ of $8.33 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Sol-gel analyses were performed with two different solvents, i.e. DMF and acetonitrile. About 1 g was taken from dumbbell specimen then introduced in a closeable flask. After determining with accuracy the weight (w_i) a large excess (60 mL) of solvent was introduced. Solutions were heated at 80 °C (with DMF) or 60 °C (with acetonitrile) for 48 h to allow complete extraction of the soluble part. Swollen samples were carefully wiped with a tissue and weighted (w_g). The solvent was then evaporated under vacuum 24 h at 100 °C to determine the weight of dried gel (w_{dg}) i.e. the weight of insoluble. The gel content (% gel) and the solvent uptake in the gel (% sol) were obtained by following equations:

$$\% \text{ gel} = \frac{w_{dg}}{w_i} \times 100 \quad \text{and} \quad \% \text{ sol} = \frac{w_g - w_{dg}}{w_{dg}} \times 100$$

Dynamic mechanical properties were evaluated using a Rheometric Scientific Rheometer ARES. Sample with cross section of about $2 \times 4 \text{ mm}^2$ and a length comprised between 10 and 15 mm were cut from the central part of dumbbell-shaped specimens. Measurements were carried out using a 2000 g.cm transducer and a low torque transducer (200 g.cm with a lower resolution limit of 0.2 g.cm) over a frequency of 6.28 rad.s^{-1} (1Hz) from -80 °C to 200 °C. The heating rate was set at 5 °C.min^{-1} and the 1% applied strain was taken in the linear domain.

I.2. RESULTS AND DISCUSSION

I.2.1 COMPARISON OF PVDF, p(VDF-CO-HFP) AND p(VDF-CO-CTFE) UPON γ -IRRADIATION

The three PVDF based polymers and copolymers: PVDF (K740), p(VDF-co-HFP) (S2740) and p(VDF-co-CTFE) (S2734) were irradiated at different dose ranging from 0 to 500 KGy. As illustrated in Figure 1a, an increase of modulus with dose is observed whatever the polymer is. Gains in modulus are respectively about 15 %, 45 % and 25 % when dose reaches 500 kGy indicating a more pronounced sensitivity of copolymers toward γ -radiation. In contrast, stress and strain at yield and stress at break are not affected by the radiation upon the range studied (not presented), while energy to break decreases slightly for PVDF but remains constant for the two copolymers (Figure 1b). However, for the p(VDF-co-HFP) copolymers, results present a wider dispersion as the necking propagates more or less along the sample.

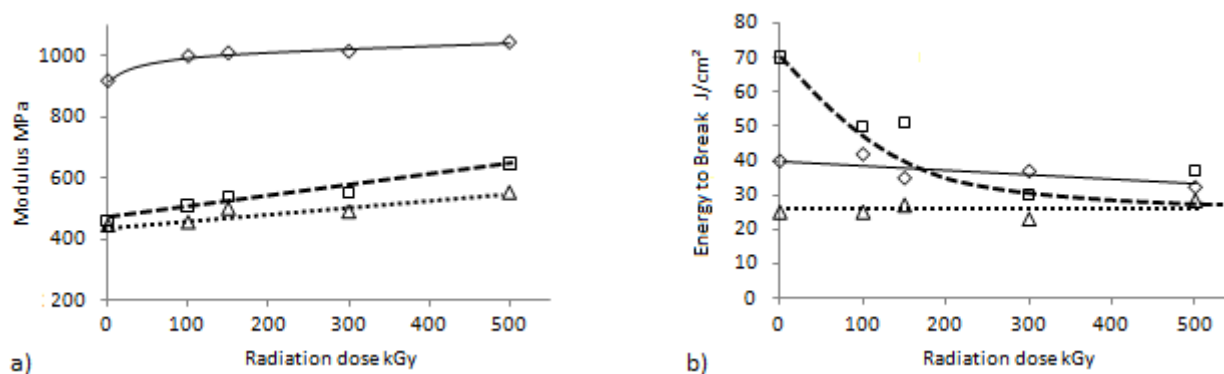


Figure 1. Evolution of modulus (a) and energy to break (b) as a function of radiation doses for pristine PVDF based polymers. \diamond PVDF, \square p(VDF-co-HFP), \triangle p(VDF-co-CTFE).

In the literature, an increase of the PVDF modulus between 10 and 20 % correlated to the decrease of both tensile strength and elongation to break was already reported when irradiation doses ranged from 100 to 1 000 kGy.²¹ However such results have to be considered with care since radiation and post-treatment conditions were not clearly provided. Indeed other references showed that tensile modulus, stress and strain at break are not drastically modified on this range of radiation dose.²²⁻²⁴ In our study, the experimental conditions are the same whatever the polymer is (homopolymer or copolymer), and thus our results are comparable with each other. Additional thermal analysis were attempted in order to investigate the evolution of the crystallinity with the dose. Indeed crystallinity could reinforce the material and therefore have an impact on the modulus level. The results (Figure S1) show an increase of crystallinity rate up to the dose of 150 kGy followed by a further decrease with a stabilization around the initial rate. These results are similar to those reported by Zhudi et al.²⁵ who attributed the increase of crystallinity at low dose to the formation of small crystallites in amorphous regions, an all the more favored process that the chain mobility is increased due to chain scissions, while for higher dose, crystallites are damaged. However this behavior cannot explain the evolution of the modulus and therefore the increase can be ascribed to the change in crosslinking rate when submitted to ionizing radiation.^{9,25}

The crosslinking level can generally be estimated by swelling tests in good solvent. In our work we have used DMF, due to its affinity with VDF based polymers, as well as acetonitrile, a common solvent having a high dielectric constant and being able to dissolve electrolyte salts.²⁶ The gel fraction and solvent uptake are presented in Figure 2a for DMF and in Figure 2b for acetonitrile. As illustrated, the gel fraction increases when the dose is increased whatever the polymer is, except for PVDF in acetonitrile (Figure 2b) which apparent gel content is 100 wt% whatever the dose. The gel fractions of p(VDF-co-HFP) are higher than those of p(VDF-co-CTFE) whatever the dose is. The same trends are observed in DMF and acetonitrile and are in agreement with both the results

reported by several authors^{7, 9, 25, 27} when using other solvents, and with the ranking previously established by Lyons et al.⁷ However these previous studies have not involved the same solvents as us and moreover our study shows that the gel fraction and the solvent uptake reached a threshold value at 300 kGy. Thus one can confirm that the presence of HFP unit and CTFE respectively increases and decreases the crosslinking of VDF based copolymers.

It should have been interesting to calculate the average molecular weight between crosslinks (M_c) using solvent uptake according to traditional Flory's theory.²⁸ However this is not advised since the crosslinking process occurs heterogeneously with a preference to amorphous phase and since the solubility parameters for VDF copolymers are not well-known. Indeed the changes in M_c values when χ parameter varies in the range of 0 to 0.4 are too large to be neglected.

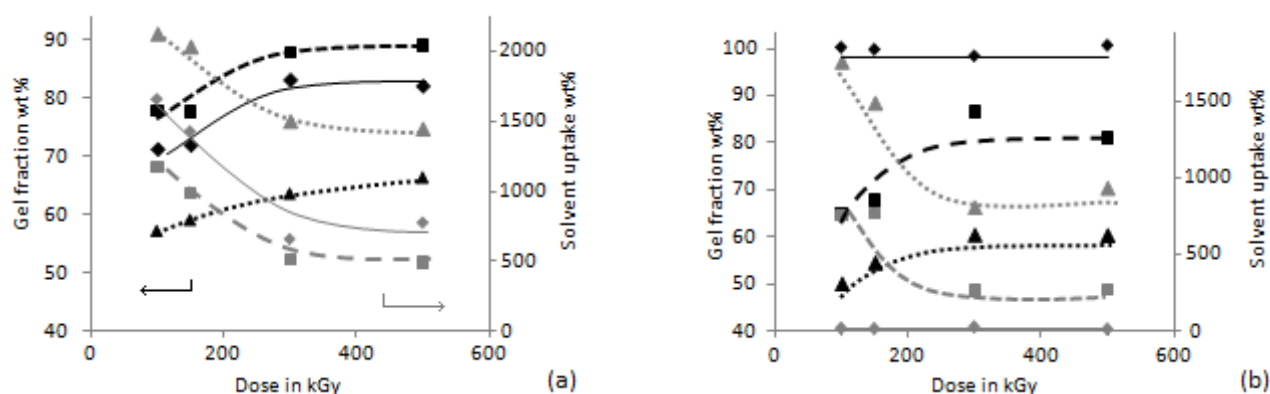


Figure 2. Evolution of gel fraction (in black) and solvent uptake (in grey) vs. radiation dose in DMF (a) and acetonitrile (b). \diamond PVDF, \square p(VDF-co-HFP), \triangle p(VDF-co-CTFE).

Another well-suited technique to calculate directly M_c consists in performing torsional rheology. Indeed, the formation of chemical crosslink nodes gives rise to a change of the storage modulus which is revealed at high temperature (Figure S2). While for non-irradiated pristine specimens, polymer chains can totally flow at a temperature higher than the melting one, for irradiated samples the crosslink nodes maintain polymer chains in the liquid state even after melting of the crystalline phase. Thus the theory of rubber elasticity²⁹ can be applied and the M_c ³⁰ can be calculated according to the following equation $G' = \rho RT/M_c$ where R is the noble gas constant, T the temperature and ρ the density of polymer which is taken as the one of the amorphous PVDF homopolymer *i.e.* 1.68 g.cm^{-3} .³¹

Table 1. M_c of irradiated polymers calculated from the storage modulus G' taken at 180°C according to the rubber elasticity theory. M_c are given in g.mol^{-1} .

Dose kGy	100	150	300	500
PVDF	19 600	9 900	3 600	3 080
p(VDF-co-HFP)	24 100	12 700	3 700	3 380
p(VDF-co-CTFE)	33 500	31 300	11 400	12 900

The M_c of the three VDF-based (co)polymer samples irradiated at different doses are gathered in Table 1. As expected the M_c values decrease when the dose increases highlighting a densification of the network. Surprisingly the density is more pronounced with PVDF than with the two other copolymers, in contradiction with the aforementioned swelling experiments conducted in DMF and the crosslinking ranking reported by Lyons et al.⁷ but in agreement with the swelling experiments performed in acetonitrile. Moreover, both M_c of PVDF and p(VDF-co-HFP) are in the same order of magnitude for high doses, while chlorinated copolymer distinguishes itself by a much higher average molecular weight between nodes (around three times higher).

Nevertheless our results point out that for high doses, the impact of radiation diminishes as the network becomes tighter and therefore further significant gain becomes more difficult as observed with the swelling data obtained in DMF. Also, it can be noted that glass transition temperatures are found unchanged whatever the irradiation dose (Figure S3) indicating that the number of carbon atom between two crosslink is higher than 20 which is the threshold value below which the T_g may be changing.

1.2.2. EFFECT OF ADDITION OF CROSSLINKING AGENT (TAIC)

TAIC was blended with fluorinated polymer and copolymers through a two steps protocol: (i) dissolution in acetone and (ii) extrusion at the lowest possible temperature, in order to minimize its loss during the extrusion process. According to the thermogravimetric analysis, more than 90% of introduced TAIC was still present in the dope, the protocol being reproducible even if minor variations could be detected. By the way, no thermal polymerization occurred during the extrusion process, since polymers remains soluble in both DMF and acetonitrile. However the tensile modulus and the stress at break of the blends both decrease while the energy to break increases with the presence of TAIC (Figure S4). This could be explained by the fact that TAIC acts as a plasticizer,^{17, 32} as it is only located in amorphous phase, as suggested by the absence of modification of degrees of crystallinity (Figure S5) and melting temperatures.

First, the results obtained for samples with different rates of TAIC and subsequently irradiated at a given dose, i.e. 150 kGy, are discussed. Mechanical properties as measured by tensile tests are first compared. Surprisingly no variation of the tensile modulus (Figure 3a) and stress at break (Figure 3b) was observed for any polymer when the TAIC rate was lower than 5 wt%. Then, up to a TAIC percentage of 10 wt%, both these values gradually increases whereas a drop is observed for 13 wt%. Thus, the maximum values are obtained for 10 wt% of TAIC, and the increase in modulus was respectively 30 %, 100% and 85 % for PVDF, p(VDF-co-HFP) and p(VDF-co-HFP) and 20%, 85% and 55% in the case of the stress at break. These tensile results suggest an enhancement of crosslinking when the content of TAIC is increased and reveal an optimal content at around 10%, higher TAIC content leading to an embrittlement of the material. While the mechanical properties of pristine p(VDF-co-HFP) and p(VDF-co-CTFE) are much lower than the ones of PVDF – being irradiated or not-, it is interesting to notice that such optimized TAIC content brings the mechanical properties of the copolymers up to the level of pristine PVDF. Thus, adding TAIC to VDF-based (co)polymers not only facilitates the processability but also improves a lot the mechanical properties of copolymers.

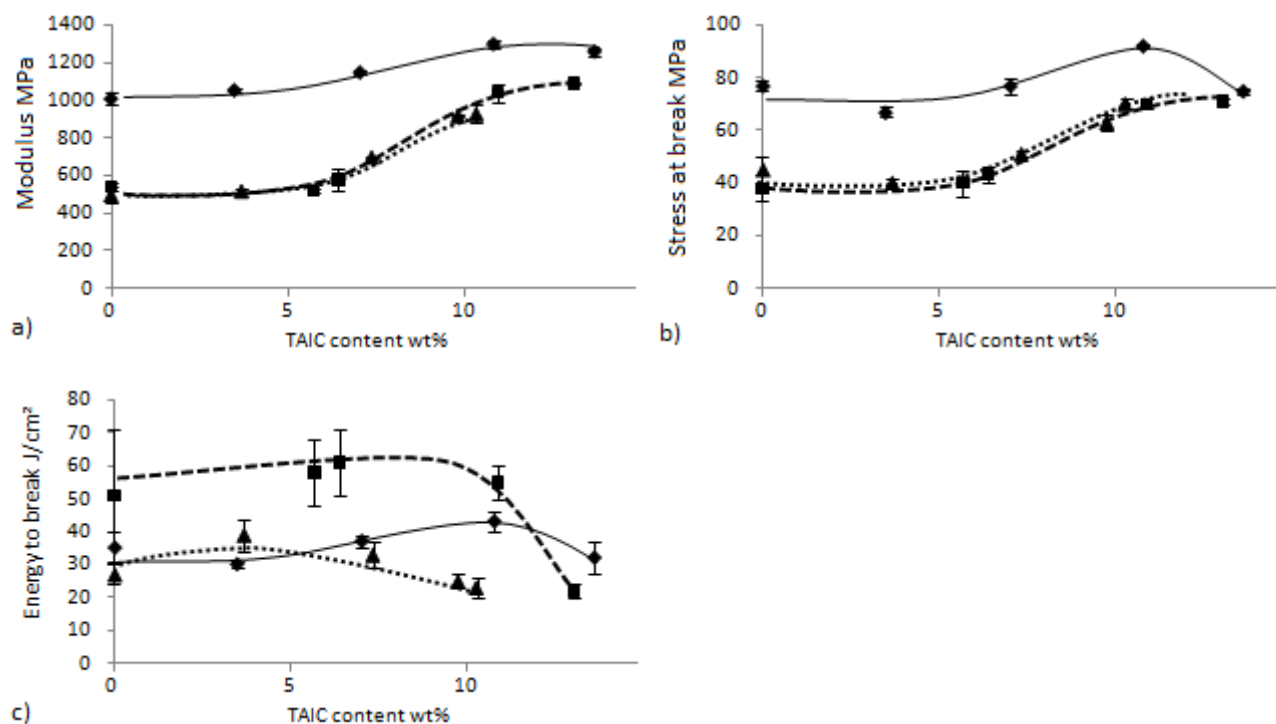


Figure 3. Evolution of modulus (a) stress at break (b) and Energy to break (c) of \diamond PVDF, \square p(VDF-co-HFP), \triangle p(VDF-co-CTFE) samples with increasing rate of TAIC and subsequently irradiated at 150 kGy under argon.

Evolutions of gel content and solvent uptake were also investigated in DMF with the same blends as aforementioned (Figure 4). These results reveal that the presence of TAIC gives rise to an increase of the gel content with in parallel a decrease of swelling. It is worth noting that the optimum concentration of TAIC is the same (10 wt%) as the one determined with mechanical properties. Moreover, while some differences exist between the pristine three (co)polymers when irradiated at 150 kGy (see Figure 2a), both the gel fraction and solvent uptake are similar whatever the polymer matrix is when 10 wt% of TAIC is introduced. For higher TAIC content, no further improvement is observed.

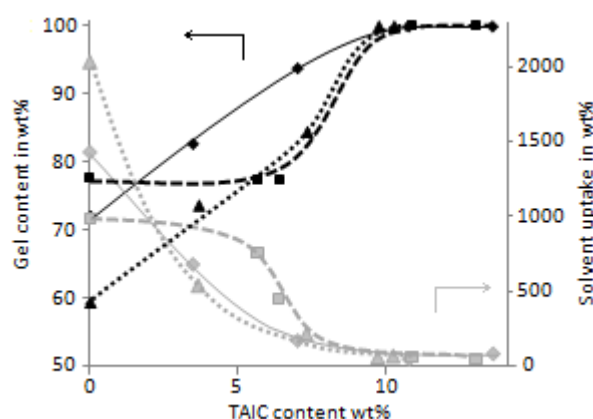


Figure 4. Evolution of gel fraction (in black) and solvent uptake with DMF (in grey) of \diamond PVDF, \square p(VDF-co-HFP), \triangle p(VDF-co-CTFE) samples with increasing TAIC content and subsequently irradiated at 150 kGy under argon.

Figure 5 shows the increase of the storage modulus at 180 °C with respect to TAIC content for the three (co)polymers after an irradiation at 150 kGy. (Curves of storage modulus for PVDF are depicted in Figure S6). Effect of TAIC is clearly highlighted by this method but the average molecular weight between crosslinks cannot be evaluated using the rubber elasticity theory since the network nodes are not punctual anymore, as TAIC is a triallyl derivative. In addition, drift from rubber elasticity law may be explained by the heterogeneity of crosslinks as the crystalline domains do not contain any crosslinking agent. Hence higher local concentration of TAIC surrounding crystal part may be expected since the crosslinker is expelled from crystal part during the crystallization process, and since the TAIC diffusion is low. (Differences of TAIC solubility into the 3 polymers for different temperatures is illustrated in Figure S7) Concept of hard cluster and their influence on rubber elasticity have been previously reported for other kind of polymers³³ but no further investigations were made on this way. However, the increase of storage modulus as measured at 180°C is clearly significant, and is related to a higher crosslinking density which cannot be numerically estimated. G' is multiplied by a factor 20 and 30 for PVDF and p(VDF-co-HFP) respectively when the TAIC concentration reaches 13 wt% when compared to their respective

references irradiated at the same dose, but without crosslinker. For the p(VDF-co-HFP) copolymer, the gain factor was about 40 times for 10 wt% of TAIC. This increase of storage modulus for both copolymers starts to be significant when TAIC concentration reaches nearly 6 wt% while it is not that pronounced for the homopolymer.

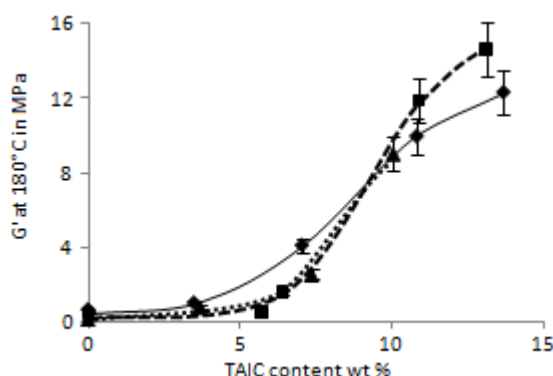


Figure 5. Storage modulus G' measured at 180 °C for \diamond PVDF, \square p(VDF-co-HFP), \triangle p(VDF-co-CTFE) with increasing TAIC content and subsequently irradiated at 150 kGy under argon.

1.2.3. EFFECT OF RADIATION DOSE.

The impact of radiation dose was studied on samples containing around 7 wt % of TAIC, a lower rate than the one at which the mechanical properties and gel fraction are the highest ones as measured at 150 kGy. Samples were irradiated at 4 different doses: 100, 150, 300 and 500 kGy and their properties were compared to the ones obtained with non-irradiated samples on the one hand, and to the ones obtained for pristine irradiated samples on the other hand (Table 2).

As expected, the irradiations lead to an increase of the tensile modulus whatever the polymer is. Moreover the same value of modulus was obtained whatever the dose at which the polymer was irradiated, highlighting the high reactivity of TAIC toward γ -irradiation. Thus, the increase of modulus is respectively 200, 250 and 280 % for PVDF, p(VDF-co-HFP) and p(VDF-co-HFP). Such improvement clearly shows that crosslinking reaction occurred in the presence of TAIC. It is noteworthy that these gains are still relevant, but to a lesser extent, if one compares the values obtained for γ -irradiated polymers containing 7 wt% of TAIC to those for non-irradiated polymers. Indeed the gains become respectively 20, 45 and 55 % for PVDF, p(VDF-co-HFP) and p(VDF-co-HFP). The reason for the moderate gains is due to the aforementioned plasticizing effect of TAIC.

Table 2. Modulus, stress at break and energy to break of PVDF, p(VDF-co-HFP) and p(VDF-co-CTFE) all containing around 7 wt% of TAIC and irradiated at different dose.

Dose (kGy)	0	100	150	300	500	Reference*
<i>Modulus of Elasticity E in MPa</i>						
PVDF (7%)	38	1150	1150	1120	1130	920
p(VDF-co-HFP) (6.4%)	19	700	580	700	710	460
p(VDF-co-CTFE) (7.4%)	17	590	700	660	690	445
<i>Stress at break σ_R in MPa</i>						
PVDF (7%)	42	75	77	79	77	85
p(VDF-co-HFP) (6.4%)	25	48	43	50	49	33
p(VDF-co-CTFE) (7.4%)	24	50	51	52	51	48
<i>Energy to break $J.cm^{-2}$</i>						
PVDF (7%)	56	37	37	36	36	40
p(VDF-co-HFP) (6.4%)	15	55	61	46	49	70
p(VDF-co-CTFE) (7.4%)	90	32	33	27	28	25

* Values obtained with non-irradiated polymer without crosslinker.

The comparison of other mechanical properties determined at different dose: evolution of stress at break and energy to break confirm the same result, which states that increasing irradiation dose has no further impact. This kind of behavior is surprising even if Lambert et al.¹⁶ already reported the same trend for a p(VDF-co-CTFE) copolymer containing 3 wt% of TAIC irradiated in the 0-100 kGy dose range. One can explain these results by the role of the crystalline part which may “mask” the possible contribution of the crosslinking part.

Another way to characterize the networks is to examine the swelling properties. Gel content and solvent uptake were determined with using both DMF (Figure 6a) and acetonitrile (Figure 6b). When compared to results obtained for pristine samples irradiated at different dose (Figure 2), the first conclusion is that the gel content has dramatically increased and solvent uptake has decreased whatever the matrix is, with the addition of 7wt% of TAIC. Focusing on results depicted in Figure 6, the gel content increases when doses increases, but for PVDF in either DMF or acetonitrile which gel content is already maximum at 100 kGy. Clearly this effect is more pronounced with p(VDF-co-HFP) and p(VDF-co-CTFE) than with PVDF; indeed, for both copolymers, the gel content as determined in DMF increases when the dose rises from 100 to 300 kGy, then a pseudo-plateau is obtained. For irradiation doses higher than 300 kGy a threshold is attained with maximum values of 95, 92 and 90 wt% for PVDF, p(VDF-co-HFP) and p(VDF-co-CTFE) respectively. From these results it can be inferred that the crosslinking reactions imply both the crosslinking agent and the polymer, the structure of the latter being responsible for the sensitivity of the {crosslinker/polymer} blend towards the radiation. The literature has also reported that the threshold dose is closely related to the functionality of the crosslinking agent^{10, 27} with a threshold value found close to 250 kGy for

triacylate crosslinking agents. Our results are in good agreement with these values, as TAIC being also a trifunctional reagent.

This threshold for a dose around 300 kGy was also observed with the solvent uptake as determined with using either DMF (Figure 6a) or acetonitrile (Figure 6b). One can deduce that the gel content and the solvent uptake are much more sensitive to the crosslink rate than mechanical properties are, mostly because the crystalline part is solubilized. Additional experiments using torsional rheology analysis over a large range of temperature were attempted. The storage modulus at 180 °C clearly increases with radiation dose (Figure 7). Comparable variations were observed with the three fluorinated polymers with also the presence of a threshold at around 300 kGy as detected with sol-gel analysis.

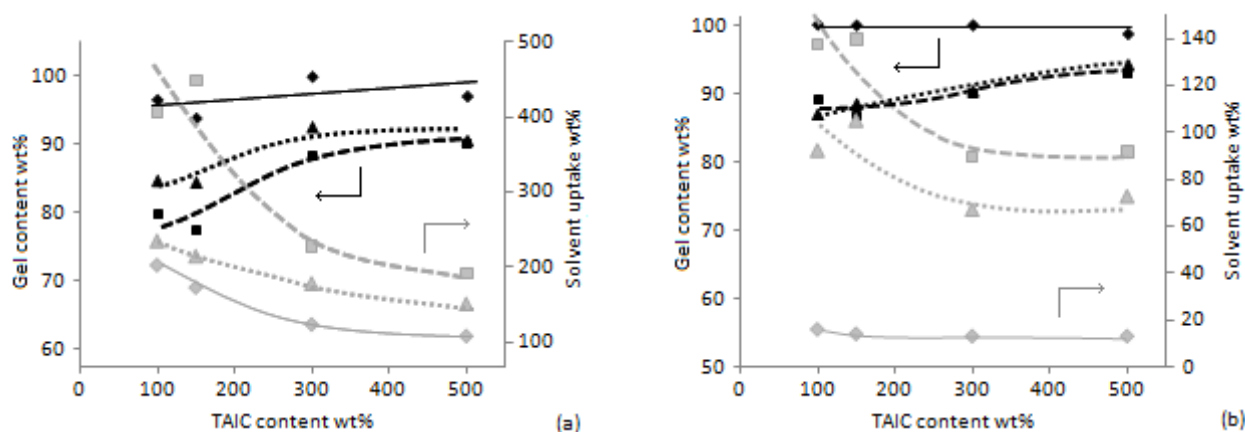


Figure 6. Evolution of gel content (in black) and solvent uptake (in grey) in DMF (a) and acetonitrile (b) as a function of dose for VDF based polymers containing 7 wt% of TAIC. \diamond PVDF, \square p(VDF-co-HFP), \triangle p(VDF-co-CTFE).

Such threshold undoubtedly evidences the absence of significant gain of crosslinking density by further exposure to radiation. This was also observed with irradiation of pristine samples (see values in Table 1) even if some further network densification can be pointed out by means of the solvent uptake analysis (see Figure 2).

Moreover, the structure of the polymer is still important since the crosslink density is higher with PVDF than with p(VDF-co-HFP) whatever the radiation dose is. The CTFE copolymer is here intermediate as the TAIC content is slightly higher than the one of HFP copolymer.

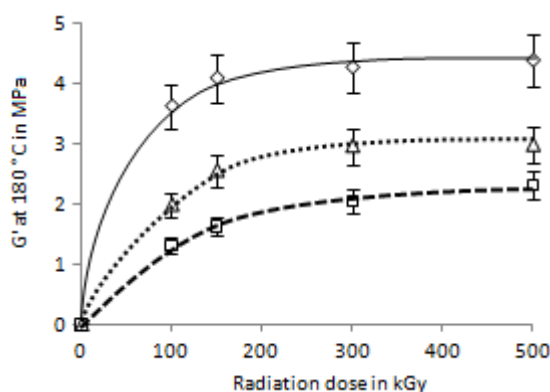


Figure 7. Evolution of the storage modulus taken at 180 °C as a function of dose for \diamond PVDF, \square p(VDF-co-HFP), \triangle p(VDF-co-CTFE) containing 7, 6.4 and 7.4 wt% of TAIC respectively.

The dependence of solvent uptake as a function of gel fraction may be observed in Figure 8 for samples swollen in DMF, which is a good solvent for the three fluorinated polymers. Values are in the same order of magnitude than the ones tabulated in previous studies⁹ and may be aligned on a master line indicating that the structure of the networks is similar whatever the polymer is. With the addition of a crosslinking such as TAIC, the solvent uptake becomes lower than for pristine matrices at a same gel fraction, such as a new master line merges. This is explained by a modification of the network structure with a higher density, and which results from the reaction of the double bond of the crosslinking agent with the matrix. Again, a unique line is obtained whatever the polymer or the irradiation dose is, which proves that the structure of the network is comparable and mainly due to the crosslinker.

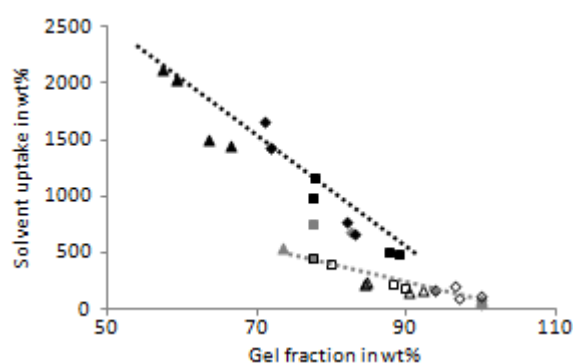


Figure 8. Solvent uptake (with DMF) as a function of gel content. Black symbols stand for polymers irradiated without TAIC at several doses, grey symbols stand for polymers irradiated at 150 kGy containing several rate of TAIC; and white symbols stand for samples irradiated at different doses containing 7wt% of TAIC. \diamond PVDF, \square p(VDF-co-HFP), \triangle p(VDF-co-CTFE). (Lines are guides for the eye)

CONCLUSION

Three fluorinated polymer and copolymers: PVDF, p(VDF-co-HFP) and p(VDF-co-HFP), containing or not triallylisocyanurate (TAIC) as crosslinker were irradiated at different doses under a non oxidative environment. As expected, it appears that the irradiation gives rise to the crosslinking of polymers leading to an increase of the mechanical properties and a decrease of the solvent uptake. Without the addition of a crosslinker, the homopolymer retains the best mechanical and swelling properties whatever the radiation dose is, while the overall improvement is greater in case of copolymer containing HFP unit. When TAIC is incorporated, properties of irradiated polymers are essentially a function of its concentration and a noticeable but relatively low improvement of mechanical properties was observed. However the density of the network being higher than the one without TAIC, the solvent uptake is much reduced to almost no swelling both in a good solvent such as DMF or in acetonitrile, a solvent able to dissolve electrolyte salts. Therefore combining irradiation of blends of fluorinated polymers with TAIC paves the way to the design of new materials suitable for batteries or supercapacitor applications.

REFERENCES

1. Ameduri, B. From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends. *Chemical reviews* **2009**, 109 (12), 6632-6686.
2. Saunier, J.; Alloin, F.; Sanchez, J. Y.; Barrière, B. Plasticized Microporous Poly(vinylidene fluoride) Separators for Lithium-Ion Batteries. I. Swelling Behavior of Dense Membranes with respect to a Liquid Electrolyte - Characterization of the Swelling Equilibrium. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2004**, 42 (3), 532-543.
3. Choi, J. W.; Kim, J. H.; Cheruvally, G.; Ahn, J. H.; Kim, K. W.; Ahn, H. J.; Kim, J. U. Microporous Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) Polymer Electrolytes for Lithium/Sulfur Cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2006**, 12 (6), 939-949.
4. Haitao, H.; Wunder, S. L. Ionic Conductivity of Microporous PVdF-HFP/PS Polymer Blends. *Journal of the Electrochemical Society* **2001**, 148 (3), A279-A283.
5. Cheng, C. L.; Wan, C. C.; Wang, Y. Y. Microporous PVdF-HFP based gel polymer electrolytes reinforced by PEGDMA network. *Electrochemistry communications* **2004**, 6 (6), 531-535.
6. Saikia, D.; Kumar, A.; Singh, F.; Avasthi, D. K. Study of Li^+ ion irradiation effects in P(VDF-HFP) based gel polymer electrolytes for application in Li-ion battery. *Journal of physics. D, Applied physics* **2006**, 39 (19), 4208-4214.
7. Lyons, B. J. Radiation Crosslinking of Fluoropolymers – A Review. *Radiation Physics and Chemistry* **1995**, 45 (2), 159-174.
8. Forsythe, J. S.; Hill, D. J. T. Radiation chemistry of fluoropolymers. *Progress in Polymer Science* **2000**, 25 (1), 101-136.
9. Dargaville, T. R.; Celina, M.; Clough, R. L. Evaluation of vinylidene fluoride polymers for use in space environments : Comparison of radiation sensitivities. *Radiation Physics and Chemistry* **2006**, 75 (3), 432-442.
10. Makuuchi, K.; Yoshi, F.; Abe, T. Radiation-Induced Crosslinking of Poly(vinylidene fluoride) in the Presence of Polyfunctional Monomers. *Nippon Kagaku Kaishi* **1975**, No. 10, 1828-1833.
11. Makuuchi, K.; Asano, M.; Hayakawa, M.; Segushi, T.; Araki, K. The Effect of Molecular Motion on the Radiation-Induced Crosslinking of Poly(vinylidene fluoride). *Nippon Kagaku Kaishi* **1975**, No. 11, 1900-1994.
12. Taguet, A.; Ameduri, B.; Boutevin, B. Crosslinking of Vinylidene Fluoride - Containing Fluoropolymers. *Advances in polymer science* **2005**, 184, 127-211.
13. Segawa, M.; Obara, H. Poly(vinylidene fluoride) compositions crosslinkable by irradiation. JP 48011339 B4, Feb 13, 1973.
14. Mukai, S.; Ohtani, Y.; Nishino, K. Crosslinked poly(vinylidene fluoride). JP 50121348 A, Sept 23, 1975.
15. Zingheim, S.; Alto, P.; (US), C. Insulated Wire and Cable. US 20010023776 A1, September 27, 2001.
16. Lambert, Y. J.; (SA), S. Crosslinkable Vinylidene Fluoride Polymer Composition, Process for Crosslinking the Composition and Shaped Articles. US006156847A, December 5, 2000.
17. Forsythe, J. S.; Hill, D. J. T.; Logothetis, A. L.; Pomery, P. J.; Whittaker, A. K. The Use of Crosslinking Promoters in the γ -Radiolysis of Poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoromethylvinyl ether).I. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 73 (2), 169-175.
18. Dumas, L.; Albela, B.; Bonneviot, L.; Portinha, D.; Fleury, E. Electron Spin Resonance Quantitative Monitoring of Five different Radicals in γ -Irradiated Polyvinylidene Fluoride. *Submitted*.
19. Dumas, L.; Albela, B.; Bonneviot, L.; Portinha, D.; Fleury, E. Effect of dose and subsequent annealing on

- radicals distribution in γ -irradiated PVDF as quantitatively monitored by ESR: correlation between network features and radical type. *Submitted*.
20. Dumas, L.; Albela, B.; Bonneviot, L.; Portinha, D.; Fleury, E. ESR Investigation of Radicals formed in γ -Irradiated Vinylidene Fluoride based copolymer. *Submitted*.
 21. Suther, J. L.; Laghari, J. R. The influence of high-energy electron radiation on the tensile properties of poly(vinylidene fluoride) film. *Journal of Materials Science Letters* **1991**, *10* (13), 786-788.
 22. Rosenberg, Y.; Siegmann, A.; Narkis, M.; Shkolnik, S. Low Dose γ -Irradiation of some Fluoropolymers: Effect of Polymer Chemical Structure. *Journal of Applied Polymer Science* **1992**, *45* (5), 783-795.
 23. Marmey, P.; Porté, M. C.; Baquey, C. PVDF multifilament yarns grafted with polystyrene induced by γ -irradiation: Influence of the grafting parameters on the mechanical properties. *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2003**, *208*, 429-433.
 24. Nasef, M. M.; Dahlan, K. Z. M. Electron irradiation effects on partially fluorinated polymer films: Structure–property relationships. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2003**, *201* (4), 604–614.
 25. Zhudi, Z.; Wenxue, Y.; Xinfang, C. Study on increase in crystallinity in γ -irradiated poly(vinylidene fluoride). *Radiation Physics and Chemistry* **2002**, *65* (2), 173–176.
 26. Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials A*. **2008**, *7* (11), 845-854.
 27. Klier, I.; Vokal, A. Radiation crosslinking of polyvinylidenefluoride. *International journal of radiation applications and instrumentation. Part C, Radiation physics and chemistry A* **1991**, *38* (5), 457-460.
 28. Premnath, V.; Bellare, A.; Merrill, E. W.; Jasty, M.; Harris, W. H. Molecular rearrangements in ultra high molecular weight polyethylene after irradiation and long-term storage in air. *Polymer* **1999**, *40* (9), 2215-2229.
 29. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell Univ. Press: Ithaca, N.Y., 1953.
 30. Lee, C. S.; Jho, J. Y. Dynamic Mechanical Behavior of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Irradiated with Gamma Rays. *Macromolecular Research* **2004**, *12* (1), 141-143.
 31. Dohany, J. E.; Humphrey, J. S. Vinylidene Fluoride Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed.; Sons, J. W. &, Ed.; New York, 1989; pp 532-548.
 32. Du, C. H.; Xu, Y. Y.; Zhu, B. K. Plasticizer effect of dibutyl phthalate on the morphology and mechanical properties of hard elastic poly(vinylidene fluoride) fibers. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *114* (6), 3645-3651.
 33. Nabeth, B.; Pascault, J. P.; Dusek, K. Concept of hard clusters in the interpretation of thermal and mechanical properties of polyurethane and polyurethane acrylate networks. *Journal of polymer science. Part B. Polymer physics A* **1996**, *34* (6), 1031-1054.

SUPPORTING INFORMATION AVAILABLE.

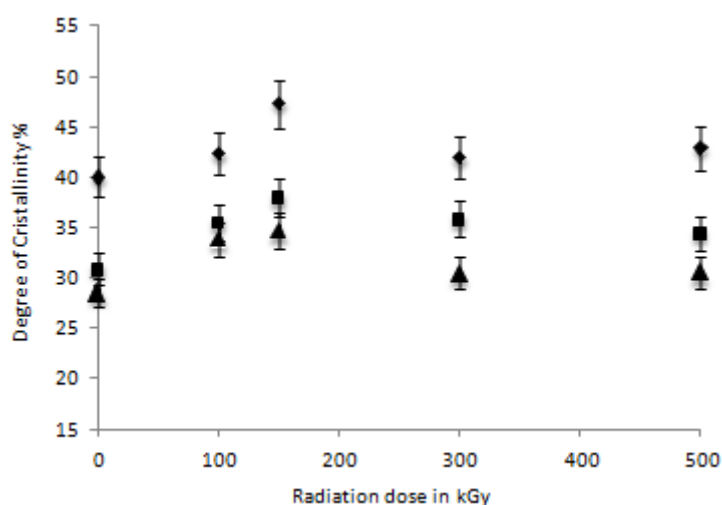


Figure S1. Evolution of crystallinity degree of polymers without addition of TAIC as a function of radiation dose. Irradiation under argon. \diamond PVDF, \square p(VDF-co-HFP), \triangle p(VDF-co-CTFE)

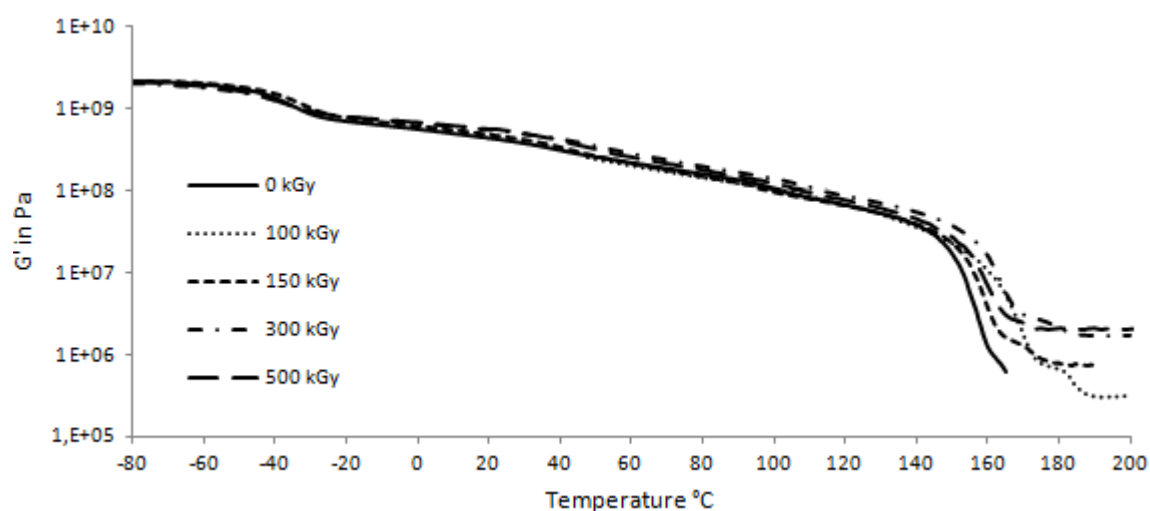


Figure S2. Evolution of G' modulus as a function of temperature for PVDF γ -irradiated under argon at different dose.

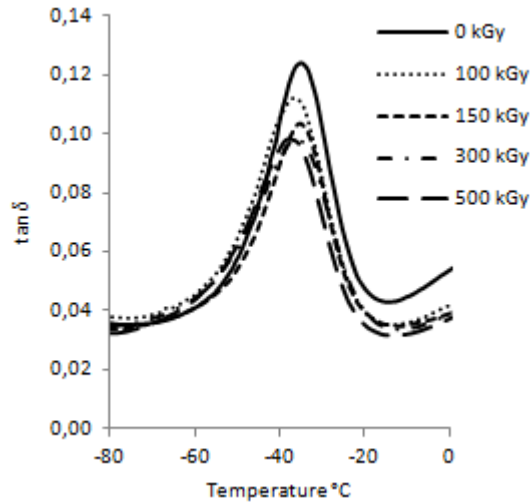


Figure S3. Evolution of the loss factor in the range of temperature close to the T_g for PVDF γ -irradiated under argon at different doses.

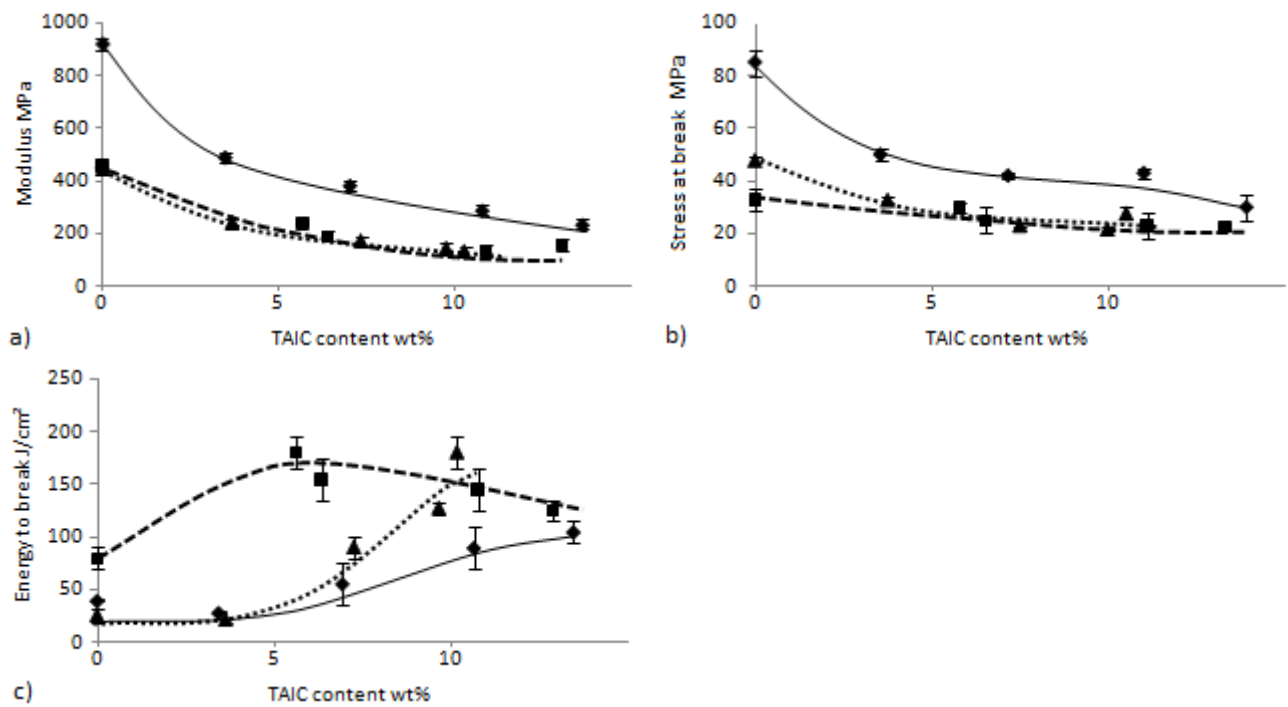


Figure S4. Evolution of a) modulus b) stress at break and c) energy to break of non-irradiated samples of \diamond PVDF, \square p(VDF-co-HFP), \triangle p(VDF-co-CTFE) as a function of TAIC content.

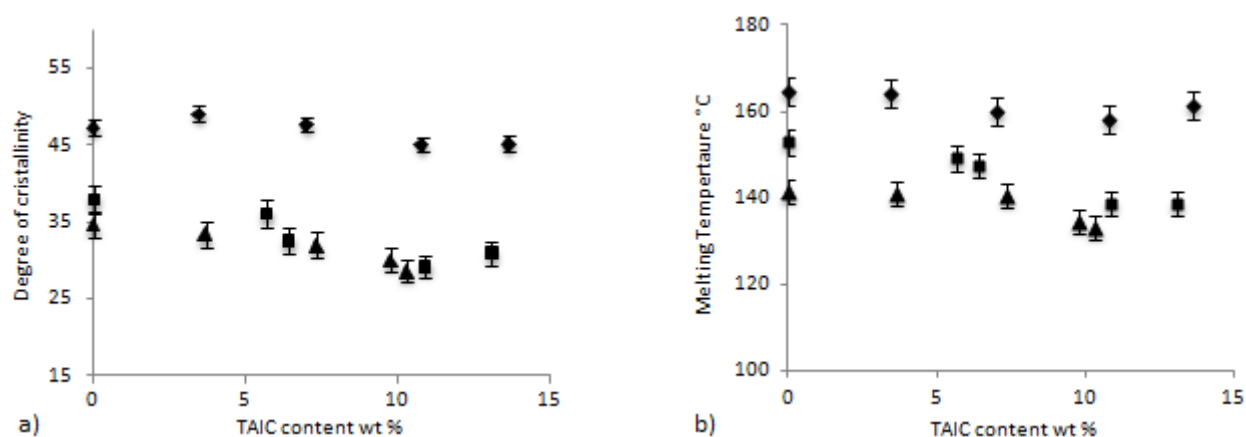


Figure S5. Evolution of a) degree of crystallinity b) Melting temperature of irradiated polymers at 150 kGy as a function of TAIC content. ◇ PVDF, □ p(VDF-co-HFP), △ p(VDF-co-CTFE). (from DSC, see exp. Section)

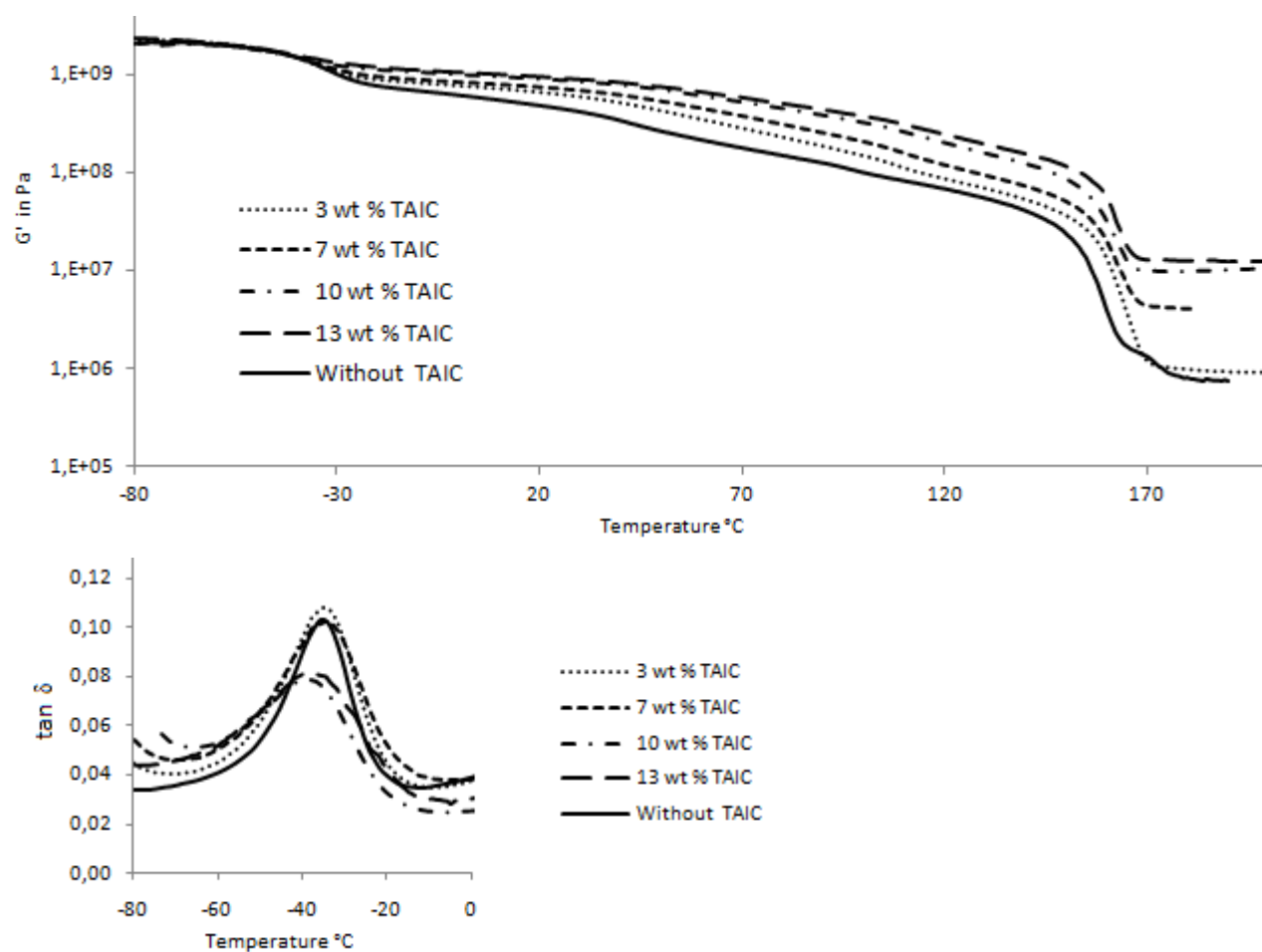


Figure S6. Evolution of G' modulus (a) and loss factor (b) as a function of temperature for PVDF samples with different TAIC content γ -irradiated at 150 kGy under argon. The results obtained for p(VDF-co-HFP) and p(VDF-co-CTFE) look similar.

The peak temperature corresponding to the glass transition is not greatly affected by the rate of TAIC but the peak intensity is lowered when TAIC concentration increases as the crosslinks prevent the relaxation of some chain segments.

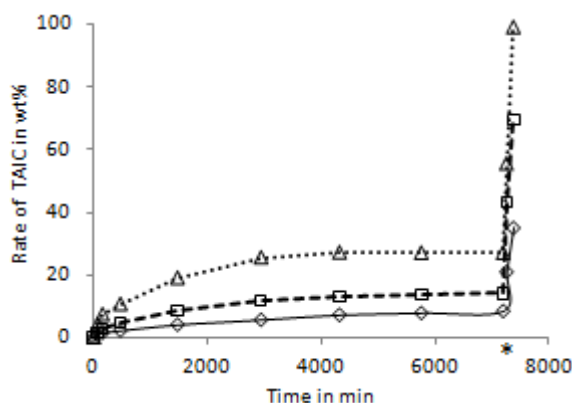


Figure S7. Absorption of TAIC as a function of time at 120 °C and a 150 °C for the 3 polymers. The star * indicates the time at which the temperature was changed. \diamond PVDF, \square p(VDF-co-HFP), \triangle p(VDF-co-CTFE).

This Figure illustrates the high capacity of fluoropolymers to absorb TAIC at high temperature and also the dependence of solubility with this parameter.

II. WETTABILITY ADJUSTMENT OF PVDF SURFACES BY COMBINING γ -RAY INDUCED GRAFTING OF 2,3,4,5,6-PENTAFLUOROSTYRENE AND SUBSEQUENT CHEMIOSELECTIVE SUBSTITUTION REACTION

A novel strategy combining 2,3,4,5,6-pentafluorostyrene (PFS) grafting and subsequently post-functionalizing by thiol/*para*-fluorine "click" type substitution is presented to impart specific surface properties to bulky PVDF samples. First, PFS was γ -ray grafted on the surface of PVDF, and both pre-irradiation and simultaneous irradiation techniques were attempted. The extent of modification was higher with the latter strategy, as determined by semi-quantitative ATR-FTIR analyses. Subsequent substitution was then undergone using 3-mercapto-1,2-propanediol (MPD). The chemioselective functionalization was qualitatively and semi-quantitatively evidenced by ATR-FTIR, and lead to p(VDF-g-PFS) decorated with hydroxyl groups. The resulting surface properties were investigated by wettability measurements, and both hysteresis with water and contact angle with acetonitrile evidenced the successful and appropriate modification. This strategy opens the scope of a new means to modify both swelling and surface properties of PVDF samples, as required for specific applications such as separator in electrochemical devices (supercapacitors).

INTRODUCTION

Poly(vinylidene fluoride) PVDF is a semi-crystalline fluoropolymer combining excellent chemical and thermal resistance, essentially brought by the strong C-F bond, with high mechanical properties and a better processability than perfluoropolymers.¹ Thanks to its remarkable properties, PVDF has been lately used as a component of systems for electrochemical energy storage and conversion, including batteries, fuels cells and electrochemical capacitors (or supercapacitors). Although the energy storage and conversion mechanisms are different, there are similarities between these three systems, one being the use of a porous membrane referred as separator placed between the electrodes of opposite polarity.² The separator plays a key role, as its main functions are to keep the electrodes apart to prevent any electrical short circuits, and at the same time allow rapid transport of ionic charge carriers to complete the circuit. Thus, many requirements are to be fulfilled when selecting a separator, such as electronic insulation, sufficient physical strength, mechanical and

dimensional stability, uniformity in thickness and readily wettability by electrolyte.² From a chemical point of view, there are still some challenges in developing PVDF-based microporous membrane for such applications, as one need to combine antagonist properties such as a limited swelling and good wettability by a given liquid medium.⁴

Regarding the adjustment of surface properties, some reports nicely presented a direct initiation from the secondary fluorinated site of PVDF using atom transfer radical polymerization (ATRP) of different monomers, either on PVDF used to subsequently elaborate membranes,^{5,6} or directly from already prepared PVDF membranes.^{7,8} However, all these materials were dedicated to aqueous-based applications, and such strategy could hardly be undertaken if the given application uses a good solvent of PVDF such as acetonitrile. We have been interested in developing novel chemical strategies to prepare microporous membrane as separators for supercapacitors which liquid medium is acetonitrile. To promote surface modification and ensure dimensional stability at the same time, an interesting alternative resides in the use of high energy radiation.

The radiolysis mechanism of PVDF is well known: it involves the formation of radical species as a result of bond scission, which follows different paths such as crosslinking, internal rearrangements and so on. PVDF principally leads to a network when submitted to γ -irradiation,⁹⁻¹² but transients such as radicals still exist on the polymer substrate, from which the grafting of a monomer can be initiated. This process is favored by the high radiolytic yield of PVDF and have drawn much attention to produce membranes for various purposes.^{9,13-15} This strategy allows tailoring surface properties through the appropriate choice of monomer.¹³

Moreover, the grafting of a monomer that would allow subsequent postpolymerization functionalization to target a specific function is a viable option to extend the usefulness of γ -ray induced grafting. In this context, the grafting of 2,3,4,5,6-pentafluorostyrene (PFS) onto PVDF appears as very promising: modified by another fluoropolymer, the oxidative resistance and the inherent chemical properties of the resulting grafted polymer would remain almost unchanged while a versatile modification of the grafted segments by a softer chemistry is rendered possible. Indeed, it is well known that the *para*-fluorine of the pentafluorophenyl group may undergo regioselective substitution by a panel of nucleophiles such as amines, thiols and alcohols in relatively soft conditions.¹⁶ This reaction was commonly used in biochemistry to synthesize (pentafluorophenyl)porphyrin derivatives¹⁷⁻²² or in polymer material field to design or crosslink hyperbranched fluoropolymers,²³⁻²⁵ or to produce hybrid copolymers for self assembling systems.²⁶ More recently, the reaction found a renewed interest to functionalize poly(pentafluorostyrene) derivatives with amino-PEG or 5-aminopentanol,²⁷ thiophenol,²⁸ acetylated thioglycoside^{29,30} and was referred as a "click chemistry" type reaction. We recently reported the synthesis of functional

PPFS derivatives by using various mercapto-alcohols; by a careful selection of the experimental conditions, the chemioselective substitution by the thiol group was demonstrated, resulting in OH-modified PPFS polymers which strongly interact with H-bond donor polymers.³¹

In order to prepare a PVDF-based material which present at the same time limited swelling and good wettability in acetonitrile, herein is presented a two-steps strategy combining γ -ray induced grafting of PFS onto PVDF bulk material and subsequent chemioselective thiol/*para*-fluorine substitution with mercapto-alcohols. Two classical γ -ray induced grafting strategies are compared in terms of grafting efficiency of PFS. Moreover, simple and robust characterization tools based on ATR-FTIR were developed to qualitatively and semi-quantitatively evidence both surfaces modifications on a crosslinked PVDF bulk material. Finally, wettability measurements performed on hydroxylated modified PVDF samples, in particular using acetonitrile as a probe, confirmed the benefits of such strategies in obtaining samples which swelling and surface properties are tailored.

II.1. EXPERIMENTAL METHODS

II.1.1. MATERIALS

2,3,4,5,6-pentafluorostyrene (PFS) (Aldrich 99%) was purified by passing over a activated aluminum oxide column prior to polymerization. K740 PVDF samples with $M_n = 110\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ were provided by Arkema (CRRA, France). 3-mercapto-1,2-propanediol (MPD) (Aldrich 95%), triethylamine (NEt_3) (Aldrich 99.5%), fluorobenzene (Aldrich 99%) and all other chemicals were used as received. PPFS samples (with $M_{n(\text{SEC})} = 9300\text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 1.35$, $M_n (^1\text{H NMR in CD}_2\text{Cl}_2) = 8900\text{ g/mol}$) were synthesized according to published method.³²

II.1.2. PREPARATION AND RADIATION GRAFTING OF PVDF

PVDF rectangular specimens with a surface area of 2 cm^2 and a thickness of 2 mm were obtained by extrusion-injection process using a twin screw DSM microcompounder with a 100 rpm speed at $200\text{ }^\circ\text{C}$.

II.1.2.1. PRE-IRRADIATIVE METHOD

PVDF samples were introduced in Schlenk tubes mounted with a septum. The flask was purged and kept under argon before they were introduced in a glass bell purged with argon to avoid any contamination of the flasks by oxygen. The samples were irradiated at 150 kGy , using an industrial ^{60}Co gamma source (IONISOS SA, Dagneux, France) at room temperature (25°C) with dose rate of $0.7\text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$. Then monomer (either pure or diluted solutions in fluorobenzene) was

introduced in the irradiated flask without breaking the inert atmosphere, and the mixture was allowed to react for 1 week at 50 °C.

II.1.2.2. SIMULTANEOUS METHOD

PVDF specimens were placed into Schlenk tubes and immersed in a grafting solution of PFS in fluorobenzene (0.60 ± 0.01) mol.L⁻¹, with [VDF units]:[PFS] molar ratio maintained at 10.0 ± 0.1 . Schlenk tubes were then immersed in liquid nitrogen to be vacuumed and purged with argon several times and finally kept under argon. The tubes were then placed in the glass bell under argon, and submitted to a total dose of 150 kGy at room temperature (25°C) with dose rate of 0.7 kGy.h⁻¹. Grafted PVDF samples obtained from both methods were then exposed to THF at 60°C for 24h to extract any free PPFS polymers, and then dried under vacuum for 12h at 100°C.

II.1.3. SUBSEQUENT MODIFICATION OF PPFS GRAFTED INTO PVDF.

The nucleophilic aromatic substitution was performed at 50°C for 48h in 3.7 mL of THF using a [MPD]:[NEt₃] molar ratio of 1:3. The concentration of MPD in THF was fixed at 2 mol.L⁻¹, which corresponds to a large excess of MPD with respect to PFS units. Samples were then abundantly washed with a large amount of THF at 60°C for 24 h and dried under vacuum at 100 °C for 12 h.

II.1.4. MODIFICATION OF THE REFERENCE PPFS

In a typical synthesis, PPFS homopolymers (100 mg, $0.52 \cdot 10^{-3}$ mol) were dissolved in 3.7 mL of THF and introduced in a flask mounted with a condenser. Triethylamine (1.581 g, $15.46 \cdot 10^{-3}$ mol) and MPD (586 mg, $5.15 \cdot 10^{-3}$ mol) were added, and the temperature was set at 50°C. The reaction time was defined according to the kinetic study as depicted in Figure S1. The solution was then precipitated into a cold methanol/water mixture (1/1 v/v), the solid polymer was recovered and dried under vacuum at 120°C for 12 h.

II.1.5. INSTRUMENTATION

FTIR spectra were recorded at room temperature on a Nicolet iS10 Thermo Scientific spectrometer in Attenuated Total Reflectance mode (ATR) with a carbon diamond crystal. Spectra were recorded from 650 to 4000 cm⁻¹ with a wavenumber resolution of 4 cm⁻¹. 32 scans were collected for each sample. The degree of substitution of the reference PPFS used to build the

calibration curve was determined by ^{19}F NMR analysis on a 400 MHz Bruker apparatus using d_8 -THF as solvent.

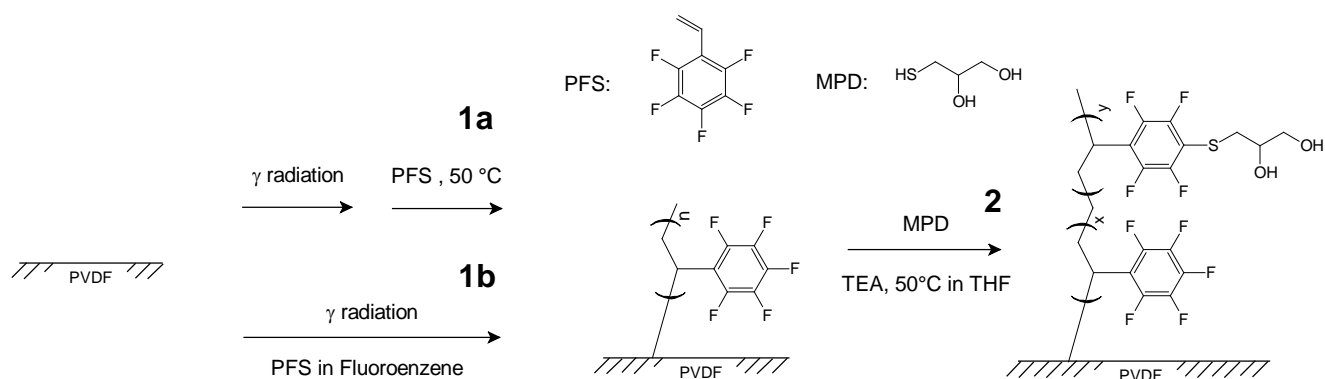
Wettability measurements were performed on a GBX device. Both advancing (θ_a^w) and receding (θ_r^w) water contact angles were measured, as well as contact angles with diiodomethane and acetonitrile.

Swelling measurements were performed with Acetonitrile. Samples of a weight about 1 g were introduced in a closeable flask. Sample weight was determined accurately (w_i) and a large excess of solvent (60 mL) was introduced. Samples were heated at 60 °C during 48 h to allow the complete extraction of the soluble component. Swollen gels were carefully wiped with a tissue then weighted (w_g). The solvent was then evaporated under vacuum for 24 h at 100 °C to determine the weight of dried gel (w_{dg}). The gel content (% gel) and the solvent uptake (% sol) were calculated using the following equations:

$$\% \text{ gel} = \frac{w_{dg}}{w_i} \times 100 \quad \text{and} \quad \% \text{ sol} = \frac{w_g - w_{dg}}{w_{dg}} \times 100$$

II.2. RESULTS AND DISCUSSION

The synthetic approach to obtain hydroxyl-modified PVDF in a two steps strategy is presented in Scheme 1. The first step consists in radiografting PFS onto the surface of PVDF bulk samples, while the second step consists in a regio- and chemioselective modification of the PPFS grafts on the *para*-position of the benzene ring by a mercapto-alcohol, namely 3-mercaptopropanediol (MPD).



Scheme 1. Two-step functionalization of PVDF. Grafting of PFS onto PVDF according to pre-irradiative method (1a) and to the simultaneous method (1b). 2, subsequent modification of the grafted PPFS.

II.2.1. GRAFTING OF PFS ONTO PVDF

II.2.1.1 COMPARISON OF GRAFTING STRATEGY

When dealing with radiation grafting process, three main strategies can be envisioned: pre-irradiation, peroxidation or simultaneous irradiation.³³ Pre-irradiation is a two step strategies: the polymer is first irradiated in specific conditions (vacuum, inert gas) to generate radicals, then in a further step the irradiated polymer is treated with the monomer. Peroxidation closely resembles the first one, but irradiation is performed in aerobic conditions in order to form hydroperoxides or peroxides, which are activated in a second step, generally by heating at high temperature, to initiate the polymerization of the added monomer. Simultaneous irradiation is a one step-process, as the polymer and the monomer are irradiated simultaneously. While it might lead to high levels of homopolymer as a byproduct, this strategy not only is faster than the previous ones but also leads to higher grafting rates, by taking advantage of the continuous formation of radicals all along the irradiation process. In order to compare the efficiency of PFS grafting onto PVDF, the pre-irradiation and simultaneous strategies were investigated.

The peroxidation strategy was not considered in this work. Indeed, as the overall modification strategy is dedicated to modify microporous membrane, high thermal treatment required to generate radicals from peroxides might dramatically affect the porosity. In the past, significant research has been dedicated to the radiation grafting of vinyl monomers onto fluoropolymers substrates,^{15,34-39} and most of these works dealt with the optimization of the grafting conditions (dose rate, dose, solvent, concentration of monomer...) to achieve high degrees of grafting. As the latter is generally determined by TGA on the modified substrate, this implicitly requires that the part of grafted polymer is important compared to the surface. In our case, as our initial motivation was to tailor surface properties, we voluntarily focused on very low grafting rates which, as a consequence, cannot be evaluated by macroscopic analyses such as TGA. Thus, more local analyses techniques such as ATR-FTIR and wettability measurements were developed. ATR-FTIR is a well-suited technique to evidence the surface modification of polymers by grafting. Figure 1 gathers the FTIR spectra for both PVDF and PPFS homopolymers. As can be seen, some absorption peaks are distinct and well-separated, and we particularly focused on the ones at 1497 cm^{-1} for PPFS (ascribed to the fluorinated aromatic ring vibrations)⁴⁰ and at 1180 cm^{-1} (ascribed to the stretching and bending modes of the CF_2 groups of PVDF)⁴¹ to qualitatively qualify the efficiency of PFS grafting. ATR-FTIR spectra obtained for PVDF modified according to pre-irradiation (Figure 1c) and simultaneous irradiation (Figure 1d) are also provided.

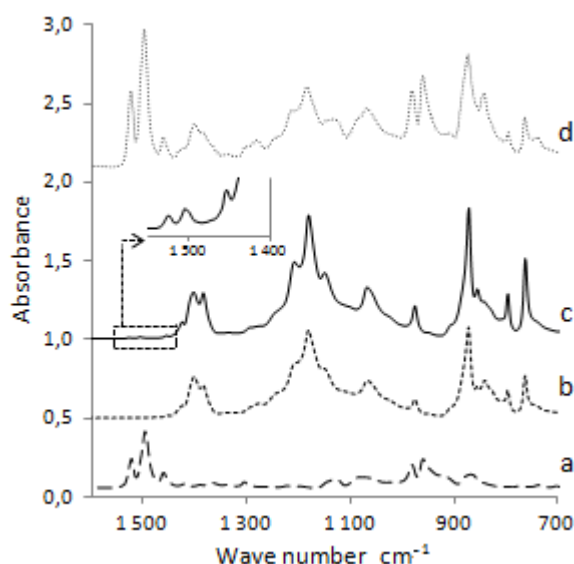


Figure 1. ATR-FTIR spectra of PPFS (a) and PVDF (b) homopolymers, p(VDF-g-PFS) obtained from pre-irradiation (c) and simultaneous radiation method (d).

Regarding pre-irradiation strategy, PVDF was priority γ -irradiated at 150 kGy; the lowest dose for which the concentration of radicals was maximal in our irradiation conditions.⁴² By the way, PVDF is partially crosslinked when exposed at this dose, the gel content and the solvent uptake obtained in DMF being 72 wt% and 1400 wt%, respectively.⁴³ The value of solvent uptake obtained in acetonitrile, a common solvent used in electrolyte, is only of 18 wt% while the apparent gel fraction is 100 wt%. Once irradiated, PVDF was exposed to different solutions of PFS; almost no grafting was evidenced by ATR-FTIR even after a very long time. A small contribution of PFS was visible only when pure PFS was considered (Figure 1c), attesting that the grafting is poorly effective in this condition. This can be explained by the relatively low concentration of radicals that are accessible on the surface, and by the low swelling of irradiated PVDF by PFS. Considering Chapiro's *Grafting Front Mechanism*, which turned out to apply to most studies on the grafting of vinyl monomers into fluoropolymers^{34,44-48} grafting initially takes place at the substrate surface when the polymer matrix scarcely swells in the given liquid medium, which is the case when pure PFS is used (the swelling of irradiated PVDF in PFS is around 0.3 wt.%). In a previous report, we determined by ESR spectroscopy that the concentration of radicals remaining in PVDF irradiated at 150 kGy is $5.21 \cdot 10^{18} \text{ spin.g}^{-1}$ (i.e. 1 radical per 1800 repetition units).⁴⁹ As γ -ray is a highly penetrating radiation, these radicals are produced in the overall bulk PVDF sample and thus only a few part of these radicals are located on the surface.

This low modification rate is circumvented when the simultaneous irradiation strategy is applied. PVDF was irradiated at 150 kGy, with a dose rate of 0.7 kGy.h^{-1} in the presence of PFS monomer diluted in fluorobenzene (10 wt%). These experimental conditions are anticipated to favor grafting, as it is generally well-accepted that low dose rate slows down the decay of radicals by

recombination, then increasing the ability of radicals for grafting reactions.³⁹ Moreover, grafted polymer chains are also subjected to slower termination and/or degradation at low dose rate.^{38, 50} Fluorobenzene was selected for many reasons: (i) it is a very good solvent for PPFS,³² a criterion which turns out to be critical in favoring grafting;^{34, 38, 51} (ii) the chain transfer constant of PFS toward fluorobenzene is very low (0.117×10^{-4}),⁵² which also promotes grafting.⁴⁴ As can be seen on Figure 1d, very intense absorption peaks related to PPFS are visible on the ATR-FTIR spectrum, attesting for an efficient and large grafting on the upper thickness of the PVDF substrate.

II.2.1.2 CHARACTERIZATION OF THE GRAFTING EFFICIENCY

In order to provide semi-quantitative data upon PFS grafting, a calibration line was built-up, using blends of PVDF and PPFS homopolymers varying in their composition. Their ATR-FTIR spectra were recorded, and as expected, the richer the mixture in PPFS, the higher the peaks at 1497 cm^{-1} compared to the ones of PVDF (Figure 2a). The corresponding calibration line (Figure 2b) representing the ratio of ATR-FTIR intensity peaks $I_{(1496\text{cm}^{-1}, \text{PFS})} / I_{(1180\text{cm}^{-1}, \text{PVDF})}$ vs composition is perfectly linear on a composition range up to 83 wt.% in PPFS, which evidences that the composition can be determined on the probed thickness, around $\sim 2 \mu\text{m}$. This plot was applied to determine the composition of p(VDF-g-PFS) samples prepared by γ -ray grafting. In the case of the pre-irradiation strategy, a composition of 4.7 wt.% (corresponding to 1.6 mol.%) in PPFS was revealed, while a composition of 83 wt% of PPFS (around 60 mol.%) was found in the case of simultaneous strategy. As anticipated, the grafting is all the more facilitated that radicals are continuously generated along the irradiation process. The acetonitrile uptake through swelling measurements was also determined for the latter sample, and was found to be around 15 wt% while the gel content reached 97 wt%. This value, which is in the same range as the one determined for pre-irradiation strategy, confirms that γ -ray irradiation can promote both cross-linking and grafting whatever the undertaken strategy is.

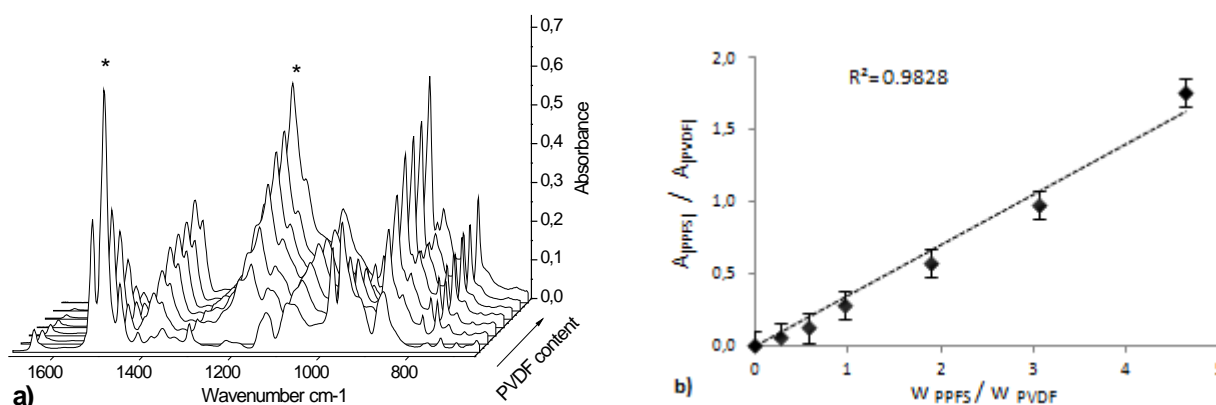


Figure 2. a) ATR-FTIR spectra of different mixtures of PVDF and PPFS. b) $I_{(1496\text{cm}^{-1}, \text{PFS})} / I_{(1180\text{cm}^{-1}, \text{PVDF})}$ peak intensities ratio vs weight composition.

Another well-adapted technique to evidence surface grafting is wettability measurements, which probe the roughness, chemical heterogeneity or swelling properties of the upper nanometers of a given flat surface. Table 1 gathers the contact angle values obtained with water (advancing and receding values) and diiodomethane for PPFS, PVDF, irradiated PVDF after washing and p(VDF-g-PFS). As expected for fluoropolymers, PVDF and PPFS present water contact angles higher than 90° , attesting for their hydrophobic character. The values obtained for a PVDF bulk sample submitted to THF are also presented. This sample is taken as a reference for comparison with the p(VDF-g-PFS) sample, as extraction with THF was applied to thoroughly extract the non-grafted PPFS chains which might be embedded in the grafted layer. By the way, such a treatment can also induce some rearrangements of the surface and thus affect the contact-angle values. The water contact angle value is slightly higher ($\theta_{\text{water}} = 100 \pm 3^\circ$) when compared to untreated PVDF, attesting that the roughness has slightly increased due to the exposure to solvent. This is confirmed by the increased water contact angle hysteresis. When p(VDF-g-PFS) prepared by simultaneous irradiation was probed, a slight increase in water contact angle is observed, associated with a slightly higher water contact angle hysteresis. All these differences are ascribed to an overall increase of roughness due to the presence of PPFS grafts on the probed thickness. As a conclusion, this technique also confirms the presence of PPFS on the upper nanometric layer of the modified PVDF sample.

Table 1. Surface properties of PVDF substrates after each modification.

	$\theta_{\text{advancing}}^{\text{water}}$	$\theta_{\text{receding}}^{\text{water}}$	$\Delta\theta^{\text{water}}$	$\theta_{\text{advancing}}^{\text{diiodomethane}}$
PPFS ^a	101 ± 5	96 ± 6	5 ± 11	65 ± 7
PVDF ^b	90 ± 5	64 ± 5	26 ± 10	64 ± 5
PVDF ^b (washed)	100 ± 3	43 ± 10	57 ± 13	51 ± 7
p(VDF-g-PFS)	116 ± 3	60 ± 8	54 ± 11	60 ± 3
p(VDF-g-PFS-g-MPD)	100 ± 7	73 ± 10	27 ± 17	55 ± 3

^a Pellets

^b PVDF sample obtained by an extrusion-injection process.

II.2.2. SUBSEQUENT MODIFICATION OF THE p(VDF-G-PFS)

II.2.2.1. THIOL PARA-F SUBSTITUTION REACTION

As the PVDF sample modified by simultaneous irradiation strategy present a higher relative content in PPFS than the pre-irradiated one, only the former was dedicated to subsequent modification by mercapto-alcohol MPD. We previously reported the successful modification of PPFS homopolymers with various mercapto-alcohols; by using a mild base such as triethylamine, the selective deprotonation of thiol group was verified, allowing a chemoselective modification on the *para*-position of the PPFS aromatic ring and thus leading to hydroxy-modified PPFS.³¹ A similar strategy was applied here to the modification of p(VDF-g-PFS) samples. The reaction was performed in THF at 50 °C during 48 h, using a [MPD] : [NEt₃] molar ratio of 1 : 3. While the use of DMF has been reported in the literature for such type of thiol-PPFS reaction,^{17, 29} this solvent is not appropriate in modifying PPFS-modified PVDF samples as it is a very good solvent of PVDF and then would lead to a partial dissolution and/or swelling of our irradiated sample. Moreover, at this temperature, no modification of PVDF such as partial dissolution in THF or extra cross-linking promoted by triethylamine was observed, as much higher temperature is needed to promote crosslinking of PVDF with tertiary amines.⁵³ The concentration of MPD in THF was fixed to 2 mol.L⁻¹, corresponding to a large excess of thiol with respect to PFS units. Such an excess is all the more favorable as it improves both the kinetics and the extent of the substitution reaction (Figure S1). After the reaction, the substrate was thoroughly washed with THF (see experimental section) to remove excess of reactants, and finally dried under vacuum at 100 °C during 12 h. The close-ups of the ATR-FTIR spectrum in relevant wavenumber domains are presented in Figure 3, altogether with the ones corresponding to MPD and PPFS.

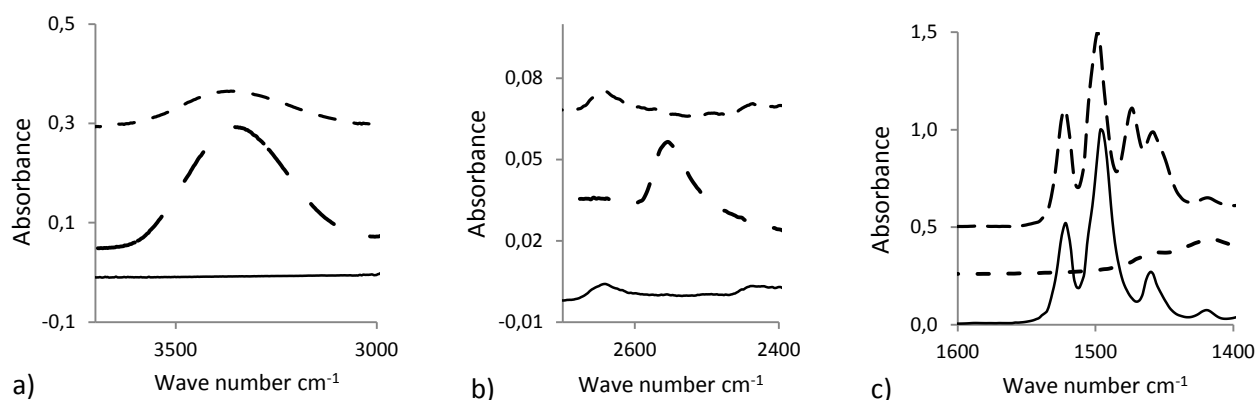


Figure 3. FTIR spectra of — PPFS, MPD and p(PFS-g-MPD) (DS = 28.5%) ----- in the area of: a) O-H, b) S-H and c) fluorinated ring vibration.

As expected, a large band centered at 3375 cm^{-1} corresponding to (self-associated) OH groups is visible, and the absence of the characteristic band ascribed to the SH group at 2556 cm^{-1} is also noticed. This confirms the chemoselective modification of PPFS ring.

II.2.2.2. EVALUATION OF DEGREE OF SUBSTITUTION OF THE GRAFTED PFS

When PPFS is modified, a new band appears at 1473 cm^{-1} in the range of the fluorinated aromatic ring vibrations (Figure. 3 (c)). As this peak is absent from the FTIR spectra of PPFS or any other species, it must be related to the fluorinated aromatic ring vibrations of the MPD modified PFS units. This peak has not been reported so far for *para*-substituted PPFS. To confirm this assumption, different PPFS-g-MPD samples with various degree of substitution (DS) were synthesized, and their ATR-FTIR spectrum was collected. The modification rate was achieved according to our previously reported study,³¹ and the DS was calculated by ^{19}F NMR, thanks to the integral of the *ortho*'-fluorine peak ascribed to modified PPFS (at $\delta = -133\text{ ppm}$) compared to the integral of (*ortho*- + *meta*'-fluorines) (at $\delta = -143\text{ ppm}$), related to the overall (modified + unmodified) PFS units (see Figure S2). Then, p(PFS-g-MPD) samples with DS of 9, 14, 21.9, 28.6, 31.5, 41.7 and 60 % were obtained. Figure (4a) presents the ATR-FTIR spectra of these samples, which have been normalized to the vibration band at 1497 cm^{-1} . As can be seen, a relative increase of the vibration band at 1473 cm^{-1} is noticed while the DS increases, which tends to confirm our initial assumption. Moreover, taking into account Beer-Lambert law, the ratio between the peak intensity of modified PFS units and the one of non-modified PFS units can be related to DS according to:

$$\frac{A_{sub}}{A_{not\ sub}} = k \cdot \frac{DS}{DS - 100}$$

(The assumptions leading to this relationship are presented in SI). The corresponding evolution is presented in Figure 4b. A fairly linear variation with an acceptable regression factor is revealed, proving that the DS of PPFS units can be estimated by FTIR by comparing the appropriate bands intensity.

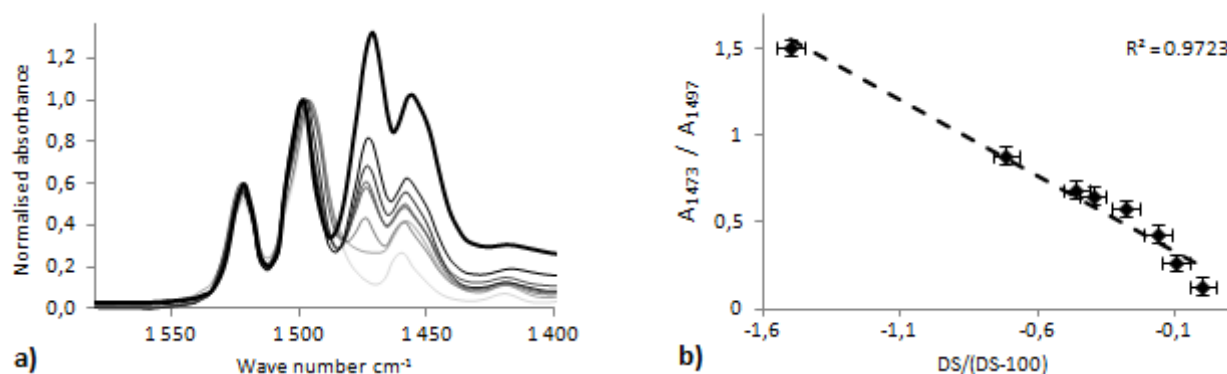


Figure 4. a) FT-IR spectra of reference PPFS modified with MPD (Intensity normalized by the intensity of the band at 1497 cm^{-1}). From light grey to black: unmodified PPFS, p(PFS-g-MPD) with DS of 9, 14, 21.9, 28.6, 31.5, 41.7, and 60 %. b) peaks intensity ratio of peaks at 1473 (modified PFS) to 1497 cm^{-1} (unmodified PFS) vs $\text{DS}/(\text{DS} - 100)$.

This calibration line allows determining the extent of MPD grafting onto p(VDF-g-PFS), as the bands at 1473 and 1497 cm^{-1} are sufficiently well separated from any signal related to PVDF. In the case discussed above (Figure 2d), the estimated DS is around $(31 \pm 5)\%$ in the layer probed by ATR FTIR. Another evidence of the effective modification is seen through wettability measurements (Table 1). The water contact angle has slightly decreased ($100 \pm 7^\circ$) while the corresponding hysteresis has increased compared to the reference p(VDF-g-PFS) sample; the extreme surface of substrate globally remains hydrophobic, but the introduction of hydroxyl groups has significantly affected the receding water contact angle, which is influenced by adhesion between hydroxyl groups on the surface and water. Moreover, the most relevant result is obtained with acetonitrile as the probe liquid.



Figure 5. Pictures of acetonitrile droplet deposited on PVDF washed with THF (a); p(VDF-g-PFS) (b), and p(VDF-g-PFS) subsequently modified by MPD (c).

As can be seen in Figure 5, when acetonitrile is deposited onto the reference PVDF and p(VDF-g-PFS), distinguishable drops with low contact angle are obtained, as a result of good solvent/substrate chemical affinity. It is important to remind that acetonitrile is a solvent of PVDF; a first advantage in γ -ray irradiating PVDF resides in the cross-linking of PVDF whatever the grafting strategy, thus avoiding the complete dissolution on the one hand, and leading to a limited swelling

on the other hand. Moreover, when the subsequent modification with MPD is achieved, the drop completely spreads out on the surface, such as no angle can be measured anymore. This phenomenon is particularly suitable for membrane applications.^{4, 54} In our opinion, the enhanced wettability of the MPD modified substrate with the target liquid medium is essentially due to hydrogen bond interactions formed between hydroxyl groups of MPD as H-bond donor and the lone pair of electrons of nitrogen in acetonitrile as H-bond acceptor.³¹

CONCLUSION

A novel 2-steps strategy based on γ -radiation of (2,3,4,5,6-pentafluorostyrene) onto PVDF with a subsequent chemioselective functionalization using mercapto-alcohol was presented. Pre-irradiation and simultaneous irradiation strategies were evaluated, and the latter turned out to be much more effective as determined by semi-quantitative ATR-FTIR analyses. The *para*-substitution reaction was also confirmed by ATR-FTIR, and the introduction of hydroxyl groups largely improved the wettability with acetonitrile, as the liquid totally spreads out on the surface. As the subsequent modification of PFS units with nucleophiles such as thio- or amino-derivatives is possible, the modification of polymeric substrate by PFS appears as very promising means to build-up a platform of novel materials with adjustable properties through the careful selection of nucleophile.

REFERENCES

1. Ameduri, B. From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (12), 6632-6686.
2. Winter, M.; Brodd, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical reviews* **2004**, *104* (10), 4245-4269.
3. Arora, P.; Zhengming, Z. Battery separators. *Chemical reviews* **2004**, *104* (10), 4419-4462.
4. Saunier, J.; Alloin, F.; Sanchez, J. Y.; Barrière, B. Plasticized Microporous Poly(vinylidene fluoride) Separators for Lithium-Ion Batteries. I. Swelling Behavior of Dense Membranes with respect to a Liquid Electrolyte - Characterization of the Swelling Equilibrium. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2004**, *42* (3), 532-543.
5. Hester, J. F.; Baner, J. P.; Won, Y. Y.; Akthakul, A.; Acar, M. H.; Mayes, A. M. ATRP of amphiphilic graft copolymers based on PVDF and their use as membrane additives. *Macromolecules* **2002**, *35* (20), 7652-7661.
6. Xue, J.; Chen, L.; Wang, H. L.; Zhang, Z. B.; Zhu, X. L.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. Stimuli-Responsive Multifunctional Membranes of Controllable Morphology from Poly(vinylidene fluoride)-graft-Poly[2-(N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate] Prepared via Atom Transfer Radical Polymerization. *Langmuir* **2008**, *24* (24), 14151-14158.
7. Singh, N.; Husson, S. M.; Zdyrko, B.; Luzinov, I. Surface modification of microporous PVDF membranes by ATRP. *Journal of Membrane Science* **2005**, *262* (1-2), 81-90.
8. Chiang, Y.-C.; Yung, C.; Higuchi, A.; Chen, W.-Y.; Ruaan, R.-C. Sulfobetaine-grafted poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes exhibit excellent antifouling property. *Journal of Membrane Science* **2009**, *339* (1-2), 151-159.
9. Lyons, B. J. Radiation Crosslinking of Fluoropolymers – A Review. *Radiat. Phys. Chem* **1995**, *45* (2), 159-174.
10. Makuuchi, K.; Asano, M.; Hayakawa, N.; Seguchi, T.; Araki, K. Radiation Effect of Polyvinylidene Fluoride. VI. The Effect of Molecular Motion on the Radiation-Induced Crosslinking of Poly(vinylidene fluoride). *Nippon Kagaku Kaishi* **1975**, No. 11, 1990-1994.
11. Forsythe, J. S.; Hill, D. J. T. The radiation Chemistry of Fluoropolymers. *Progress in Polymer Science* **2000**, *25* (1), 101-136.
12. Dargaville, T. R.; Celina, M.; Clough, R. L. Evaluation of vinylidene fluoride polymers for use in space environments : Comparison of radiation sensitivities. *Radiation Physics and Chemistry* **2006**, *75*, 432-442.
13. Dargaville, T. R.; George, G. A.; Hill, D. J. T.; Whittaker, A. K. High energy radiation grafting of fluoropolymers. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28* (9), 1355-1376.
14. Torkkeli, M.; Serimaa, R.; Etelaniemi, V.; Toivola, M.; Jokela, K.; Paronen, M.; Sundholm, F. ASAXS study of styrene-grafted sulfonated poly(vinylidene fluoride) membrane. *Journal of Polymer Science Part B, Polymer Physics* **2000**, *38* (13), 1734-1748.
15. Walsby, N.; Sundholm, F.; Kallio, T.; Sundholm, G. Radiation-grafted ion-exchange membranes : Influence of the initial matrix on the synthesis and structure. *Journal of polymer science. Part A. Polymer chemistry* **2001**, *39* (17), 3008-3017.
16. Brooke, G. M. The preparation and properties of polyfluoro aromatic and heteroaromatic compounds. *Journal of Fluorine Chemistry* **1997**, *86* (1), 1-76.
17. Shaw, S. J.; Elgie, K. J.; Edwards, C.; Boyle, R. W. Mono-(pentafluorophenyl)porphyrins — Useful Intermediates in the Regioselective Synthesis of Multifunctionalized Porphyrins. *Tetrahedron Letters* **1999**, *40* (8), 1595-1596.

18. Suzuki, M.; Shimizu, S.; Shin, J. Y.; Osuka, A. Regioselective nucleophilic substitution reaction of meso-hexakis(pentafluorophenyl) substituted [26]hexaphyrin. *Tetrahedron Letters* **2003**, *44* (24), 4597-4601.
19. Chen, X.; Hui, L.; Foster, D. A.; Drain, C. M. Efficient Synthesis and Photodynamic Activity of Porphyrin-Saccharide Conjugates: Targeting and Incapacitating Cancer Cells. *Biochemistry* **2004**, *43* (34), 10918-10929.
20. Samaroo, D.; Soll, C. E.; Todaro, L. J.; Drain, C. M. Efficient Microwave-Assisted Synthesis of Amine-Substituted Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin. *Organic Letters* **2006**, *8* (22), 4985-4988.
21. Samaroo, D.; Vinodu, M. C. X.; Drain, C. M. Meso-tetra(pentafluorophenyl)porphyrin is an Efficient Platform for Combinatorial Synthesis, and the Selection of New Photodynamic Therapeutics using a Cancer Cell Line. *Journal of Combinatorial Chemistry* **2007**, *9* (6), 998-1011.
22. Olshevskaya, V. A.; Zaitsev, A. V.; Sigan, A. L.; Kononova, E. G.; Petrovskii, P. V.; Chkanikov, N. D.; Kalinin, V. N. Synthesis of boronated porphyrins and chlorins by regioselective substitution for fluorine in pentafluorophenylporphyrins on treatment with lithiocarboranes. *Doklady Chemistry* **2010**, *435* (2), 334-338.
23. Mueller, A.; Kowalewski, T.; Wooley, K. L. Synthesis, Characterization, and Derivatization of Hyperbranched Polyfluorinated Polymers. *Macromolecules* **1998**, *31* (3), 776-786.
24. Gan, D.; Mueller, A.; Wooley, K. L. Amphiphilic and Hydrophobic Surface Patterns Generated from Hyperbranched Fluoropolymer/Linear Polymer Networks: Minimally Adhesive Coatings via the Crosslinking of Hyperbranched Fluoropolymers. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2003**, *41* (22), 3531-3540.
25. Gudipati, C. S.; Greenlief, C. M.; Johnson, J. A.; Prayongpan, P.; Wooley, K. L. Hyperbranched fluoropolymer and linear poly(ethylene glycol) based amphiphilic crosslinked networks as efficient antifouling coatings: An insight into the surface compositions, topographies, and morphologies. *Journal of polymer science. Part A. Polymer chemistry* **2004**, *42* (24), 6193-6208.
26. Hussain, H.; Tan, B.; Mya, K. Y.; Liu, Y.; He, C. B.; Davis, T. P. Synthesis, Micelle Formation, and Bulk Properties of Poly(ethylene glycol)-b-Poly(pentafluorostyrene)-g-polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Amphiphilic Hybrid Copolymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48* (1), 152-163.
27. Ott, C.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. Post-modification of poly(pentafluorostyrene): a versatile "click" method to create well-defined multifunctional graft copolymers. *Chemical communications* **2008**, *30*, 3516-3518.
28. Becer, C. R.; Kokado, K.; Weber, C.; Can, A.; Chujo, Y.; Schubert, U. S. Metal-Free Synthesis of Responsive Polymers: Cloud Point Tuning by Controlled "Click" Reaction. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48* (6), 1278-1286.
29. Becer, C. R.; Babiuch, K.; Pilz, D.; Hornig, S.; Heinze, T.; Gottschaldt, M.; Schubert, S. U. Clicking Pentafluorostyrene Copolymers: Synthesis, Nanoprecipitation, and Glycosylation. *Macromolecules* **2009**, *42* (7), 2387-2394.
30. Babiuch, K.; Becer, C. R.; Gottschaldt, M.; Delaney, J. T.; Weisser, J.; Beer, B.; Wyrwa, R.; Schnabelrauch, M.; Schubert, U. S. Adhesion of Preosteoblasts and Fibroblasts onto Poly(pentafluorostyrene)-Based Glycopolymeric Films and their Biocompatibility. *Macromolecular Bioscience* **2011**, *11* (4), 535-548.
31. Chen, J.; Dumas, L.; Duchet-Rumeau, J.; Fleury, E.; Charlot, A.; Portinha, D. Regioselective, Orthogonal and Tunable Modification of poly(2,3,4,5,6-pentafluorostyrene) by mercapto-alcohols: a versatile method to prepare H-bond donor polymers. *submitted*.
32. Jankova, K.; Hvilsted, S. Preparation of Poly(2,3,4,5,6-pentafluorostyrene) and Block Copolymers with Styrene by ATRP. *Macromolecules* **2003**, *36* (5), 1753-1758.
33. Bhattacharya, A.; Misra, B. N. Grafting: a versatile means to modify polymers. Techniques, factors and

- applications. *Progress in polymer science* **2004**, 29 (8), 767-814.
34. Bhuvanesh, G.; Scherer, G. G. Proton exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of monomers into Teflon-FEP films. *Chimia* **1994**, 48 (5), 127-137.
 35. Nasef, M. M.; Saidi, H.; Dessouki, A. M.; El-Nesr, E. M. Radiation-induced grafting of styrene onto poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) films. I. Effect of grafting conditions and properties of the grafted films. *Polymer International* **2000**, 49 (4), 399-406.
 36. Brack, H. P.; Bühner, H. G.; Bonorand, L.; Scherer, G. G. Grafting of pre-irradiated poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) films with styrene: influence of base polymer film properties and processing parameters. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, 10 (8), 1795-1803.
 37. Nasef, M. M.; Saidi, H.; Nor, H. M. Proton exchange membranes prepared by simultaneous radiation grafting of styrene onto poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) films. I. Effect of grafting conditions. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 76 (2), 220-227.
 38. Nasef, M. M.; Saidi, H.; Nor, H. M.; Dahlan, K. Z. M.; Hashim, K. Cation exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of styrene onto PFA copolymer films. I. Preparation and characterization of the graft copolymer. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 73 (11), 2095-2102.
 39. Cardona, F.; George, G. A.; Hill, D. J. T.; Rasoul, F.; Maeji, J. Copolymers obtained by the radiation-induced grafting of styrene onto poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropylvinyl ether) substrates. 1. Preparation and structural investigation. *Macromolecules* **2002**, 35 (2), 355-364.
 40. Han, L. M.; Timmons, R. B.; Lee, W. W.; Yuanye, C.; Zhibing, H. Pulsed plasma polymerization of pentafluorostyrene: Synthesis of low dielectric constant films. *Journal of applied physics* **1998**, 84 (1), 439-444.
 41. Enomoto, S.; Kawai, Y.; Sugita, M. Infrared spectrum of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* **1968**, 6 (5), 861-869.
 42. Dumas, L.; Albela, B.; Bonneviot, L.; Portinha, D.; Fleury, E. Effect of dose and subsequent annealing on radicals distribution in γ -irradiated PVDF as quantitatively monitored by ESR: correlation between network features and radical type. *Submitted*.
 43. Dumas, L.; Rouif, S.; Portinha, D.; Fleury, E. γ -irradiated Vinylidenefluoride Based Polymers in situ Reinforced by a Crosslinking Agent. *Submitted*.
 44. Chapiro, A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems. In *High Polymers*; Mark, H., Marvel, C. S., Melville, H. W., Eds.; Interscience: London, 1962; Vol. XV, p 712.
 45. El-Sawy, N. M.; Hegazy, E. S. A.; Rabie, A. M.; Hamed, A.; Miligy, G. A. Investigation of radiation grafting of vinyl acetate onto (tetrafluoroethylene-perfluorovinyl ether) copolymer films. *Polymer international* **1994**, 33 (3), 285-291.
 46. Bhuvanesh, G.; Büchi, F. N.; Scherer, G. G. Cation exchange membranes by pre-irradiation grafting of styrene into FEP films. I: Influence of synthesis conditions. *Journal of polymer science. Part A. Polymer chemistry* **1994**, 32 (10), 1931-1938.
 47. Bozzi, A.; Chapiro, A. Synthesis of perm-selective membranes by grafting acrylic acid into air-irradiated Teflon-FEP films. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A* **1988**, 32 (2), 193-196.
 48. Allen, N. S.; Robinson, P. J.; White, N. J.; Clancy, R. Photo-oxidative stability and photoyellowing of electron-beam cured multifunctional di- and triacrylate resin films. *European polymer journal* **1989**, 25 (2), 145-148.
 49. Dumas, L.; Albela, B.; Bonneviot, L.; Portinha, D.; Fleury, E. Electron Spin Resonance Quantitative Monitoring of Five different Radicals in γ -Irradiated Polyvinylidene Fluoride. *Submitted*.
 50. Chapiro, A.; Matsumoto, A. Influence de la température sur le greffage du styrène sur des films de polytetrafluoroéthylène et de poly(chlorure de vinyle) par la méthode radiochimique directe. *Journal of*

- Polymer Science* **1962**, 57 (165), 743-761.
51. Nasef, M. M. Effect of solvents on radiation-induced grafting of styrene onto fluorinated polymer films. *Polymer International* **2001**, 50 (3), 338-346.
52. Pryor, W. A.; Huang, T.-L. The Kinetics of the Polymerization of Pentafluorostyrene. *Macromolecules* **1969**, 2 (1), 70-77.
53. Taguet, A.; Ameduri, B.; Boutevin, B. Crosslinking of Vinylidene Fluoride-Containing Fluoropolymers. *Advances in Polymer Science* **2005**, 184, 127-211.
54. Liu, F.; Hashim, N. A.; Liu, Y.; Abed, M. R. M.; Li, K. Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of Membrane Science* **2011**, 375 (1-2), 1-27.
55. Chapiro, A. Préparation des copolymères greffés du polytetrafluoroéthylène (Teflon) par voie radiochimique. *Journal of Polymer Science* **1959**, 34 (127), 481-501.
56. Lam, C. N. C.; Wu, R.; Li, D.; Hair, M. L.; Neumann, A. W. Study of the advancing and receding contact angles: liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis. *Advances in Colloid and Interface Science* **2002**, 96 (1-3), 169-191.
57. Drelich, J.; Miller, J. D.; Good, R. J. The Effect of Drop (Bubble) Size on Advancing and Receding Contact Angles for Heterogeneous and Rough Solid Surfaces as Observed with Sessile-Drop and Captive-Bubble Techniques. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, 179 (1), 37-50.
58. Mitra, S. S. Infrared Studies of Nitriles as proton Acceptors in Hydrogen Bond Formation. *The Journal of Chemical Physics* **1962**, 36 (12), 3286-3291.

SUPPORTING INFORMATION

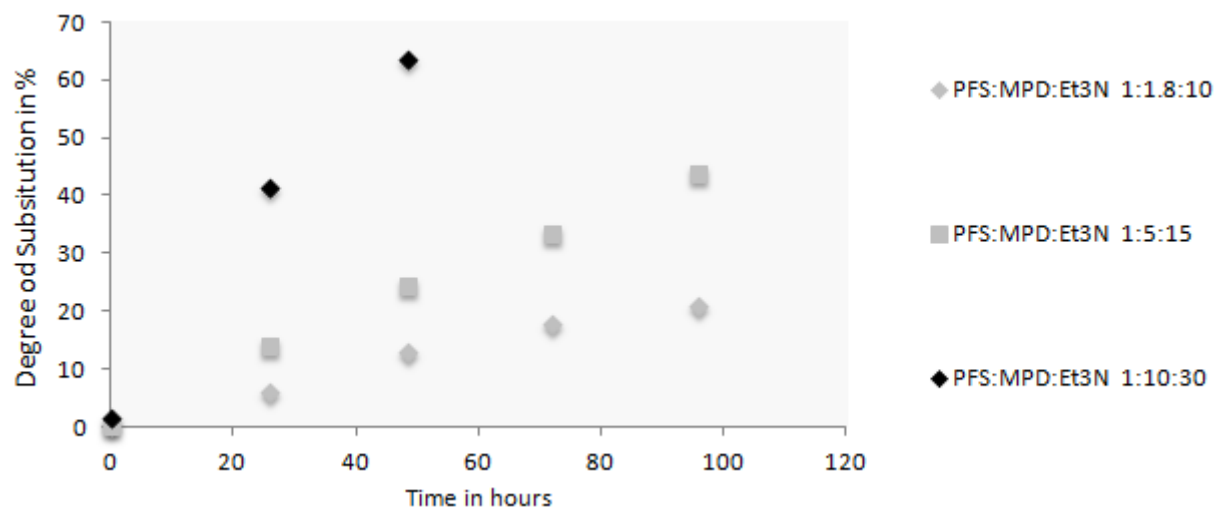


Figure S1. Degree of substitution of reference PPFS as a function of reaction time for different reagent ratios. Solvent: THF; temperature: 50 °C, [PPFS]: 20 mg.mL⁻¹ of mixture. DS determined by ¹⁹F NMR.

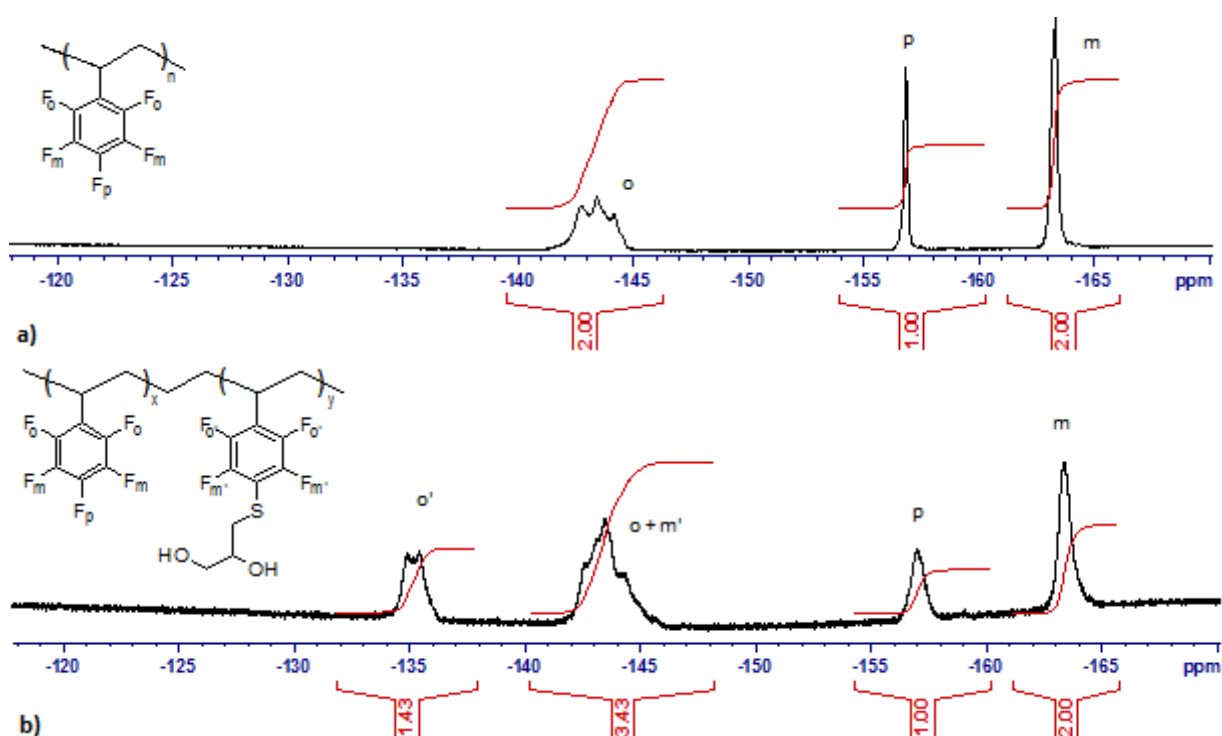


Figure S2. ¹⁹F NMR spectra of PPFS and p(PFS-g-MPD) with a DS of 41.7 %.

Assumptions made to establish the calibration curve of DS.

Beer Lambert Law :
$$A_v = \varepsilon_v \cdot C \cdot l \quad (1)$$

so
$$C = \frac{A_v}{\varepsilon_v \cdot l} \quad (2)$$

With A_v the absorbance at the wavenumber v , ε_v the molar absorptivity, C the concentration and l the thickness probed.

Expression of the Degree of Substitution:
$$DS = \frac{n_{sub}}{n_{sub} + n_{not\ sub}} = \frac{C_{sub}}{C_{sub} + C_{not\ sub}} \quad (3)$$

By combining (2) and (3):
$$DS = \frac{A_{sub}/\varepsilon_{sub} \cdot l}{A_{sub}/\varepsilon_{sub} \cdot l + A_{not\ sub}/\varepsilon_{not\ sub} \cdot l} \quad (4)$$

By reorganizing (4):
$$DS = \frac{A_{sub}}{A_{sub} + A_{not\ sub} \cdot \frac{\varepsilon_{sub}}{\varepsilon_{not\ sub}}} \quad (5)$$

By factorizing and reorganizing (5):
$$\frac{A_{sub}}{A_{not\ sub}} = \frac{-\varepsilon_{sub} \cdot DS}{\varepsilon_{not\ sub} \cdot (DS - 1)} = k \cdot \frac{DS}{DS - 1} \quad (6)$$

If DS is expressed in %:
$$\frac{A_{sub}}{A_{not\ sub}} = k \cdot \frac{DS}{DS - 100} \quad (7)$$

With the peak at 1473 cm^{-1} and 1497 cm^{-1} corresponding to the substituted and non substituted fluorinated ring respectively, the relation becomes:

$$\frac{A_{1473}}{A_{1497}} = k \cdot \frac{DS}{DS - 100} \quad (8)$$

CONCLUSION DU CHAPITRE

La première section avait pour objectif principal de quantifier l'impact de la radiolyse de trois matrices polymères sur leurs propriétés macroscopiques. La particularité de cette étude résidait dans la comparaison de trois grades polymères PVDF, p(VDF-co-HFP) et p(VDF-co-CTFE) dans les mêmes conditions d'irradiation et dans la caractérisation du réseau formé selon deux méthodes complémentaires.

L'irradiation des trois matrices sans le concours d'agent de réticulation conduit à leur réticulation partielle. Les propriétés mécaniques ne sont pas dégradées sur le domaine de dose étudié. Une amélioration de la résistance et de la rigidité, plus marquée dans le cas des copolymères p(VDF-co-HFP) et p(VDF-co-CTFE) est d'ailleurs observée et est principalement due à la formation du réseau. La densité de réticulation dépend quant à elle de la nature du comonomère et de la dose. Ainsi, le comonomère HFP favorise la réticulation de la matrice tandis que le comonomère CTFE, plus sensible au rayonnement limite la formation du réseau. Bien que la densité de réticulation des trois polymères soit augmentée lorsque la dose augmente, le réseau formé reste trop lâche pour l'application envisagée. En effet, le gonflement excessif et la réticulation partielle limite l'utilisation de ces trois grades en tant que tels comme polymère de base pour réaliser des membranes séparatrices dans les supercapacités.

Lorsque le TAIC est ajouté, les propriétés des trois grades polymères sont essentiellement fonction de la concentration en agent réticulant. Avant irradiation, l'incorporation du co-agent de réticulation a un effet plastifiant qui améliore sensiblement la processabilité des trois polymères. Pour une dose d'irradiation de 150 kGy, les propriétés mécaniques des copolymères, initialement nettement en dessous de celles de l'homopolymère, sont relevées au niveau de celles du PVDF lorsque le pourcentage de co-agent atteint 10 %. Pour le même taux de TAIC et quelque soit la nature de la matrice polymère, le matériau devient insoluble et le gonflement est limité à quelques pourcents. Les effets combinés du TAIC et du rayonnement deviennent optimaux pour une concentration en agent de réticulation de 10 % massiques et une dose de 150 kGy.

Par ailleurs, l'utilisation du TAIC présente un intérêt singulier. Il permet en effet d'augmenter la quantité de radicaux résiduels issus de l'irradiation. (Annexe 3). Le réseau de chaînes macromoléculaires étant particulièrement dense, la mobilité des chaînes est fortement réduite et permet de limiter la recombinaison des radicaux. Le nombre d'espèces réactives susceptibles d'amorcer des réactions de greffage suivant une chimie radicalaire est de ce fait augmenté.

Enfin, la possibilité de s'affranchir des conditions contraignantes d'irradiation sous atmosphère inerte a été évaluée (Annexe 4). Si nous pouvions penser que la présence d'oxygène lors du processus d'irradiation favoriserait les phénomènes de dégradation en raison des processus radicalaires impliqués, l'influence de l'atmosphère sur les propriétés macroscopiques est en fait peu marquée et rend possible l'irradiation sous air.

La seconde section se consacrait à la modulation des propriétés de surface du PVDF par un procédé de radiogreffage. L'étude se focalisait seulement sur la matrice PVDF. L'originalité de la stratégie mise en œuvre réside dans le choix du monomère à greffer, le 2,3,4,5,6-pentafluorostyrène (PFS), qui n'altère pas la résistance chimique du PVDF tout en permettant sa modification ultérieure par une chimie relativement douce et chimiosélective. La difficulté principale était de pouvoir quantifier le taux de PFS greffé, le PFS et le PVDF étant tout deux fluorés et le PVDF devenant de plus insoluble lors de l'irradiation.

La première partie visait à déterminer les possibilités de radiogreffer le PFS sur le PVDF, selon les stratégies dite par "pré-irradiation" ou par "irradiation simultanée" sous atmosphère inerte, et de mettre en place une méthode de caractérisation pour évaluer et quantifier l'efficacité du greffage. La méthode par pré-irradiation ne permettant pas d'avoir une quantité suffisante de radicaux accessibles en surface du PVDF pour conduire à un taux de greffage élevé, la stratégie de greffage par irradiation simultanée est la plus adaptée dans les conditions évaluées. La quantification du rendement de greffage a été rendue possible par l'utilisation de la spectrométrie infrarouge en mode ATR qui est une méthode robuste, rapide et simple à mettre en œuvre. Ainsi, un taux de greffage de 60 % molaire a pu être déterminé dans la couche de polymère sondée, ce qui représente une base solide pour la mise en évidence de l'étape de post-modification.

La seconde partie a été l'occasion de démontrer la possibilité de post-modifier les greffons de PPFS par une chimie plus conventionnelle consistant en la substitution nucléophile du fluor en position *para* du cycle aromatique pentafluoré par un thiol ω -fonctionnalisé : le mercaptopropanediol (MPD). Les conditions expérimentales optimales, déterminées à partir d'un PPFS modèle, ont été transposées avec succès à la modification des greffons portés par le substrat PVDF radioréticulé. La détermination de l'efficacité de la réaction de modification, difficile compte tenue de la quantité que représentent les greffons de PPFS sur le substrat massique de PVDF, a pu être réalisée avec le concours de la spectrométrie infra rouge en mode ATR. Le degré de substitution des greffons de PPFS a ainsi pu être estimé avec une précision très acceptable à $(31 \pm 5) \%$. Malgré cette valeur qui peut paraître faible, d'excellentes interactions avec l'acétonitrile, solvant utilisé dans l'application supercapacité, sont obtenues. La mouillabilité a pu être ainsi améliorée tout en limitant le gonflement du substrat PVDF.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse avait pour objectif principal d'étudier les voies possibles de modification par rayonnement γ de polymères à base de PVDF, nommément l'homopolymère PVDF et des copolymères p(VDF-co-HFP) (2.65 % en mole de comonomère HFP) et p(VDF-co-CTFE) (4.56 % en mol de comonomère CTFE). L'objectif principal concernait la limitation du gonflement de ces matériaux par un électrolyte tout en assurant des bonnes propriétés mécaniques et de mouillage, les applications envisagées étant des membranes séparatrices pour supercapacités.

Le rayonnement γ induisant la formation de radicaux, l'étude de ces espèces apparaissait comme une évidence. La première partie du travail de thèse était donc consacrée à la caractérisation, au sens large, des espèces radicalaires formées dans les trois matrices polymères étudiées. Cette étude, basée sur l'analyse des spectres RPE, fut le fruit d'une étroite collaboration avec le Laboratoire de Chimie de l'Ecole Nationale Supérieure de Lyon. L'étude concernait une irradiation sous atmosphère inerte et une gamme de doses comprise entre 0 et 500 kGy. Elle a pu être complétée et étendue au cas d'une irradiation sous air ou de matrices polymères adjuvées d'agent réticulant. Une rapide approche quantitative a permis de montrer que le nombre de radicaux atteignait un palier à 150 kGy dont la valeur était fonction de la nature de la matrice et de l'atmosphère d'irradiation. Le cœur de cette première partie résidait quant à lui dans la mise en place d'un modèle de simulation de spectre RPE permettant la détermination de la nature et de la quantité de chaque espèce radicalaire formée lors de l'irradiation du PVDF sous atmosphère inerte. Basé sur des principes simples, le modèle a permis de décrire l'évolution des proportions de chacun des radicaux en fonction de la dose et de la durée d'un recuit. Les tendances observées ont été reliées à l'évolution des propriétés macroscopiques et notamment la densité de réticulation. Le modèle a pu ensuite être étendu au cas du copolymère p(VDF-co-HFP). Il a permis de montrer que la radiolyse de ce copolymère conduisait à la formation de 7 espèces radicalaires majoritaires dont la réactivité est liée à leur environnement chimique et leur mobilité.

La seconde partie visait à répondre à la problématique d'assurer un gonflement limité et de bonnes affinités physico-chimiques de surface avec l'acétonitrile, milieu de référence pour les applications supercapacités, et ce suivant une approche dite "matériaux". Les premiers essais ont permis de mettre en évidence la réticulation des matrices fluorées sous irradiation. Les résultats sont globalement en bon accord avec la littérature et permettent principalement de comparer l'impact de l'irradiation sur les trois grades polymères de façon rigoureuse, suivant les mêmes conditions d'irradiations. L'homopolymère garde des propriétés supérieures alors que le meilleur gain lié à l'irradiation est observé pour le copolymère p(VDF-co-HFP). Cependant, quelle que soit la dose, le rayonnement à lui seul ne suffit pas à limiter suffisamment le gonflement des matrices qui conduit à une perte d'intégrité physique des matériaux, notamment du fait du taux de gel relativement élevé mais toutefois insuffisant, et au taux de gonflement dans l'acétonitrile qui rendait l'utilisation de ces matériaux incompatibles en l'état pour les applications susvisées. Le concours d'agent de réticulation est nécessaire pour densifier le réseau. Le TAIC a été utilisé à cet effet et a permis une amélioration significative de la tenue au gonflement et de la résistance mécanique des trois polymères. Les études visant à déterminer les effets de la dose d'irradiation, de la concentration en TAIC et de la nature de la matrice polymère ont montré que la concentration en agent de réticulation était le facteur prépondérant devant la dose d'irradiation, la densité de réticulation étant alors essentiellement fonction du taux de TAIC. Ainsi, les trois matrices fluorées comprenant 10 % de TAIC et irradiée à 150 kGy peuvent répondre aux exigences de l'application, les propriétés mécaniques des copolymères étant relevées et le gonflement limité à quelques pourcents.

Fort de ces résultats, une deuxième approche a été abordée et consistait en la modulation des interactions physico-chimiques de surface entre l'électrolyte et le matériau constitutif de la membrane. La stratégie de radiogreffage du 2,3,4,5,6-pentafluorostyrène (PFS) sur le PVDF et de sa post-modification sélective a été évaluée en ce sens. Les premiers essais menés avec une stratégie de pré-irradiation ont montré l'inadéquation de cette stratégie, en partie dû à la faible quantité de radicaux disponibles en surface d'un substrat PVDF pré-réticulé. C'est donc la stratégie par irradiation simultanée qui a été mise en œuvre. L'utilisation du fluorobenzène, un solvant du PFS et du PPFS mais présentant peu d'affinités avec le PVDF, avec une concentration en monomère adaptée, a permis d'obtenir un taux de greffage important, principalement localisé en surface, ne modifiant pas l'aspect visuel et l'intégrité physique du matériau. La mise en évidence du greffage, initialement complexe en raison des similitudes structurales entre les greffons PPFS et le substrat PVDF et de l'impossibilité de solubiliser le PVDF, a pu être réalisée par une méthode simple, robuste et semi-quantitative basée sur la spectroscopie infrarouge en mode ATR. La présence d'une proportion molaire de 60 % de PPFS a ainsi pu être démontrée dans les 2 μm d'épaisseur sondée.

La modification postérieure des greffons par une chimie relativement douce et chimiosélective a enfin permis de fonctionnaliser la surface du matériau par le biais d'une substitution nucléophile par des thiols ω -fonctionnalisés, qui a permis l'introduction de groupements hydroxyles en surface. Les mesures d'angle de contact avec l'acétonitrile ont démontré l'amélioration significative des affinités de la surface modifiée à travers l'étalement complet de la goutte.

Finalement, outre l'aspect relativement théorique concernant l'étude des radicaux formés dans les polymères à base de PVDF, ce travail de thèse a permis de poser les bases d'une nouvelle méthode de modification de ces polymères. Combinant réticulation à cœur et fonctionnalisation de surface, la stratégie globale était particulièrement bien adaptée pour l'application envisagée. Si l'évaluation de la tenue électrochimique de l'ensemble du matériau conditionne encore la validation du procédé pour l'application "membrane pour supercapacité", les nombreuses déclinaisons qu'offre la stratégie montre tout son potentiel.

La poursuite des travaux réalisés lors de cette thèse pourraient, d'un point de vue plus fondamental, consister en l'élaboration d'un modèle de simulation des spectres RPE du copolymère p(VDF-co-CTFE). La simulation plus rigoureuse des constantes de couplage associées à chaque espèce radicalaire et le traitement plus approfondi des spectres RMN permettrait de partir sur des bases plus solides pour entamer la simulation du spectre RPE.

L'étude des radicaux formés avec des doses d'irradiation plus faibles serait d'un grand intérêt pour pouvoir appréhender les mécanismes de réaction de chaque espèce et leurs impacts sur les propriétés macroscopiques.

D'un point de vue plus appliqué, la recherche de la dose minimale pour amorcer la réticulation d'un réseau, suffisamment dense, formé dans chacune des matrices comprenant 10 % de TAIC serait un point particulièrement apprécié par les industriels. L'incorporation du TAIC dans les matrices PVDF selon le procédé d'élaboration de la membrane poreuse n'a pas été optimisée et la tenue électrochimique de ce composé reste encore à déterminer.

En ce qui concerne la stratégie de greffage, la recherche des conditions optimales d'irradiation et de polymérisation serait une aide évidente pour contrôler la nature et le taux de greffage du PFS. La stratégie de modification en deux étapes n'a pas encore été transposée au cas des copolymères mais semble relativement facile à réaliser. De plus, la combinaison de cette stratégie avec l'effet de sur-réticulation obtenue avec l'addition du TAIC n'a pas été terminée.

Enfin l'utilisation d'autres thiols fonctionnels permettrait d'étendre le domaine d'application des PVDF modifié.

ANNEXES

ANNEXE1 - ANALYSE RPE DU COPOLYMERE P(VDF-CTFE)

Dans le cadre de l'étude de la radiolyse des polymères fluorés, un copolymère p(VDF-co-CTFE) a aussi fait l'objet d'analyses RPE. La détermination de la concentration radicalaire en fonction de la dose reçue, et du temps de recuit réalisé à 100°C, a pu être effectuée suivant les conditions précédemment citées (Chapitre II, Partie II). Le copolymère p(VDF-co-CTFE) est un grade commercial de référence S2734. Il est constitué de 8 % massique de comonomère CTFE (4.56 % molaire). Sa masse molaire moyenne en nombre déterminée par chromatographie d'exclusion stérique dans du DMF est $\overline{M}_n = 98\,000 \text{ g.mol}^{-1}$.

Les signaux RPE des trois polymères irradiés sous atmosphère inerte à 150 kGy sont représentés sur la Figure 1. En premier lieu, quelle que soit la nature du produit irradié (homopolymère ou copolymère), les signaux sont centrés, sur 335,1 mT correspondant à un g global de 2,0035. L'intensité maximale obtenue dans la zone centrale du spectre est plus faible dans le cas du copolymère CTFE. La gamme spectrale est quant à elle légèrement plus étendue (de 315.5 à 350.5 mT). Ainsi, le nombre de radicaux formés dans le copolymère CTFE reste relativement proche de celui obtenu dans l'homopolymère (Tableau 1). Un rapide calcul permet d'évaluer la densité radicalaire qui est d'environ 1 radical pour 1850 motifs. La présence du comonomère CTFE ne semble donc pas affecter le rendement de formation des radicaux. Le signal du copolymère p(VDF-co-CTFE) présente en revanche une allure différente ce qui indique que la nature des radicaux formés lors de l'irradiation diffère des espèces précédemment reconnues (Chapitre II, Partie I).

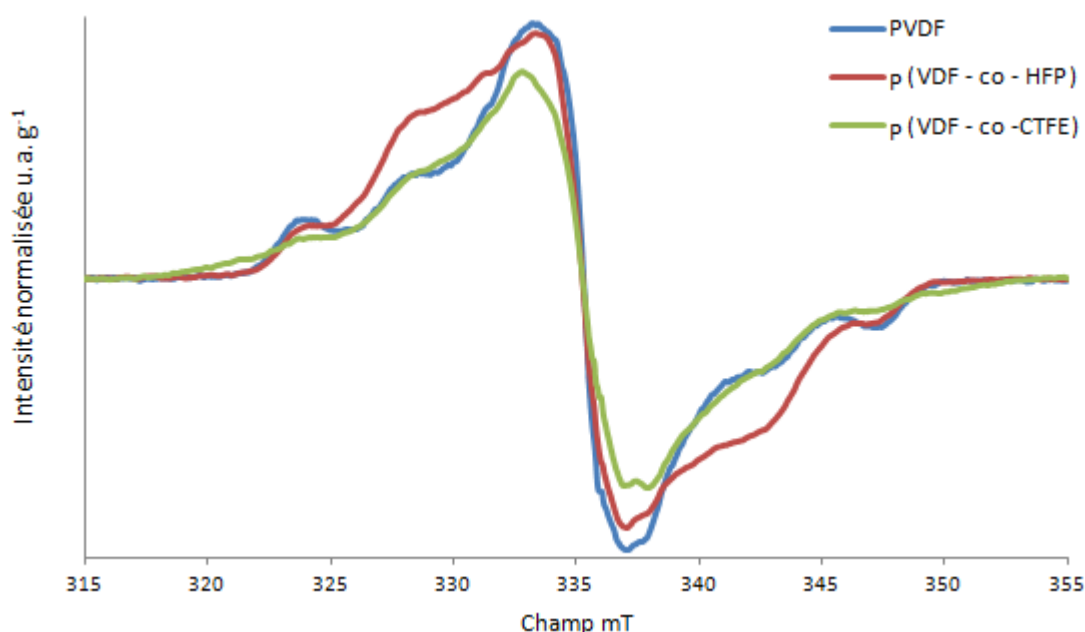


Figure 1. Spectres RPE normalisés des trois grades polymères irradiés sous argon à 150 kGy - t_0 .

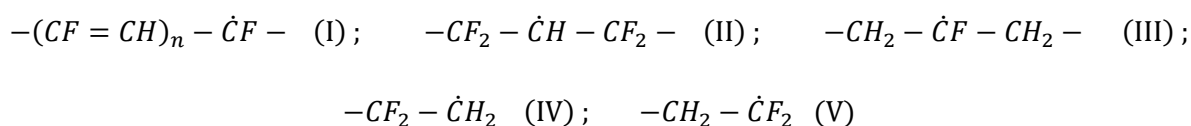
Tableau 1. Concentration radicalaire déterminée par double intégration des signaux RPE. Irradiation sous argon - 150 kGy.

Polymère	p(VDF-co-HFP)	PVDF	p(VDF-co-CTFE)
nb spin.g ⁻¹	6.47 .10 ¹⁸	5.21 10 ¹⁸	5.06 10 ¹⁸

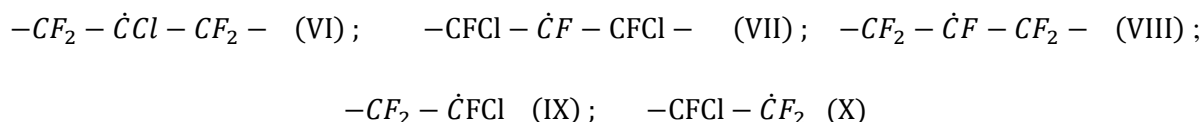
A1.1. ASPECT SIMULATION

La simulation des signaux RPE des copolymères p(VDF-co-CTFE) n'a pas encore été référencée. En outre, le nombre d'espèces susceptibles de se former est élevé. En effet, en négligeant les enchaînements irréguliers dits imparfaits se déroulant pendant la polymérisation, le nombre de radicaux de structure différente s'élève à 17 et peuvent être classés en trois groupes :

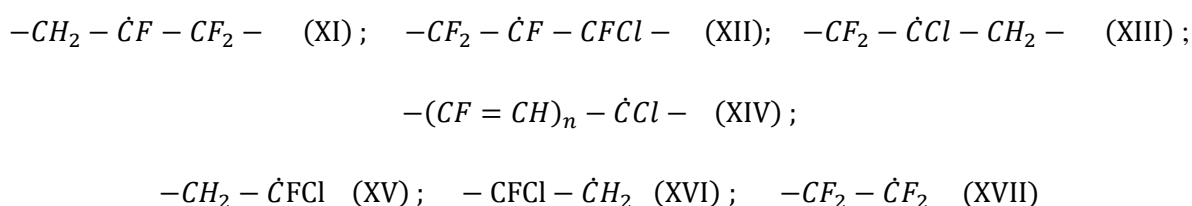
- les radicaux issus des enchaînements VDF-VDF



- les espèces issues des enchaînements CTFE-CTFE



- enfin, les espèces issues des enchainements VDF-CTFE (et qui ne sont pas déjà nommées dans le groupe précédent)



Seul le signal de l'homopolymère PCTFE irradié a été étudié par Hill et al.¹ au cours de cette dernière décennie. Quatre espèces radicalaires ont été utilisées pour réaliser la simulation. Il s'agissait des radicaux (VI), (VII), (IX) et (X). Bien que l'homopolymère ne contienne pas de groupement CH₂, ces travaux pourraient être une base solide dans la détermination des paramètres nécessaires à la simulation des signaux des radicaux chlorés. Un manque de données spectroscopiques relatives aux constantes associées au chlore est en effet une limite au développement du modèle et la littérature ne permet malheureusement pas d'identifier ces valeurs.

Les paramètres de simulation des quatre radicaux issus de la radiolyse du PCTFE ne sont pas répertoriés. Il est donc nécessaire de reproduire la même démarche mise en œuvre pour estimer les paramètres nécessaires à la simulation du signal RPE de l'homopolymère.

Rappelons que les constantes de couplages peuvent être estimées par le rapport des densités électroniques portées par les atomes d'hydrogène et de fluor car leur rapports gyromagnétiques sont relativement proches ($2.67 \cdot 10^8$ and $2.518 \cdot 10^8 \text{ rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1}$ respectivement). Le rapport gyromagnétique du Chlore est quant à lui de $2,62 \cdot 10^7 \text{ rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$, c'est-à-dire 10 fois plus faible. Ainsi, l'ordre de grandeur des constantes de couplage hyperfines du chlore peut être estimé par le rapport des densités électroniques affecté d'un facteur 10 tel que :

$$\frac{a_F}{a_{Cl}} \approx 10 \cdot \frac{\rho_F}{\rho_{Cl}} \quad \text{ou} \quad \frac{a_H}{a_{Cl}} \approx 10 \cdot \frac{\rho_H}{\rho_{Cl}}$$

De plus, l'électronégativité χ de chaque élément permet d'évaluer la force d'attraction de l'électron libre par les atomes environnants. Elle est respectivement de 3.98, 3.16 et de 2.2 pour le fluor, le chlore et l'hydrogène. Ainsi, la distribution de la densité électronique sur un radical donné peut être établie par des comparaisons simples. A titre d'exemple, les constantes de couplage du radical (VII) peuvent être estimées à partir du radical perfluoré associé dont les valeurs des constantes hyperfines sont connues ($a_{\alpha \text{ 1F}} = (9.0 \pm 0.5) \text{ mT}$ et $a_{\beta \text{ 4F}} = (3.0 \pm 0.3) \text{ mT}$). Le remplacement de 2 atomes de fluor en position β par des atomes de chlore conduit à l'apparition d'un déséquilibre dans la répartition du nuage électronique (Figure 2). Les 2 atomes de chlore en position β sont moins attracteurs. Ainsi la délocalisation de l'électron sur les atomes de fluor est plus élevée. Il en résulte une augmentation des constantes de couplage des atomes de fluor notamment en position β où l'on peut s'attendre à avoir une valeur de $a_{\beta \text{ 2F}} > 3.0 \text{ mT}$.



Figure 2. Schématisation de l'attraction de l'électron libre du radical par les atomes environnants.

Le nuage électronique sur une position β est réparti de façon homogène entre les deux atomes de fluor d'électronégativité identique :

$$\rho_F = \frac{\chi_F}{\chi_F + \chi_F} = \frac{1}{2}$$

Si on remplace un F par un Cl, la densité électronique sur le Cl est :

$$\rho_{Cl} = \frac{\chi_{Cl}}{\chi_{Cl} + \chi_F} = \frac{3.16}{3.16 + 3.98} \approx \frac{3}{7}$$

Les 2 x 3.0 mT de chaque groupement CF₂ sont désormais répartis avec les coefficients 3/7 pour le Cl et 4/7 pour le F.

$$a_F(CFCl) = \frac{4}{7} \cdot 2a_F(CF_2) \quad \text{et} \quad a_{Cl}(CFCl) = \frac{3}{7} \cdot 2a_F(CF_2) \cdot \frac{1}{10}$$

On peut donc déduire les valeurs approchées des constantes de couplage hyperfines en position β telles que : $a_{\beta(2F)} \approx 3.5$ mT et $a_{\beta(Cl)} \approx 0.25$ mT. Bien que ces valeurs ne soient qu'approchées, elles constituent une base solide pour la simulation.

Cependant, si l'on souhaite incorporer chacune des 17 espèces dans le modèle de simulation, le risque de perdre la pertinence physique est accru car les paramètres de simulation sont au mieux approchés (suivant la méthode précédente) et non pas connus de façon précise. Il est donc nécessaire de limiter le nombre de radicaux à simuler. Pour cela, l'étude de l'enchaînement des motifs constitutifs de la chaîne macromoléculaire peut généralement permettre de discriminer les espèces radicalaires dont la structure initiale est représentée en très faible proportion. Des analyses RMN ont donc été réalisées sur l'échantillon de référence. Les spectres RMN du ¹⁹F découplé proton sont les plus pertinents ; le spectre relatif au p(VDF-co-CTFE) est représenté sur la figure suivante. L'attribution des pics est basée sur les travaux de Murasheva et al.² qui, dès 1979, ont pu déterminer les séquences d'enchaînement de copolymères VDF-CTFE en s'appuyant sur des relations simples. Leurs travaux ont ensuite été repris et complétés par plusieurs auteurs.³⁻⁷

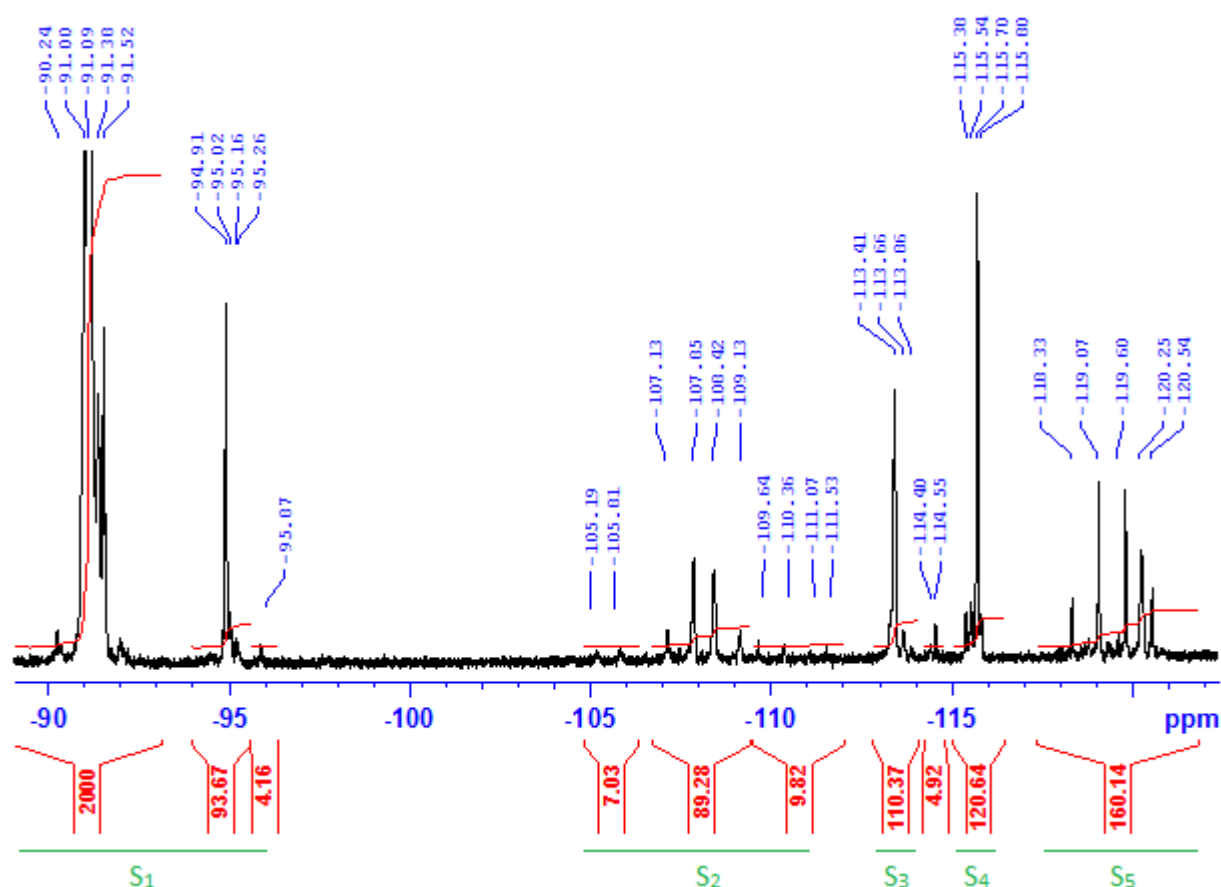


Figure 3. Spectre RMN ^{19}F découplé proton du p(VDF-co-CTFE) S2734 - Solvant : acétone ; Normalisation à -113.4 ppm.

L'ensemble des pics caractéristiques du copolymère est rassemblé dans le Tableau 2.

Tableau 2. Récapitulatif des pics RMN ^{19}F caractéristiques du p(VDF-co-CTFE).

δ (ppm)	Assignement	Ref	Zone	Intégrale
-91.0 à -91.5	$\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2$	<i>a</i>		
-94.9 à -95.3	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2$	<i>b</i>	S ₁	2097.8
-95.87	$\text{H-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2$	<i>c</i>		
-105.1 à -105.8	$\text{CF}_2\text{-CFCl-CF}_2\text{-CFCl-CF}_2$	<i>d</i>		
-107.1 à -109.2	$\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CFCl}$	<i>e</i>	S ₂	106.13
-109.6 à -111.6	$\text{CF}_2\text{-CFCl-CF}_2\text{-CFCl-CH}_2$	<i>f</i>		
-113.2 à -113.9	$\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2$	<i>g</i>	S ₃	110.37
-114.4	Présent dans PVDF	<i>h</i>		4.92
-115.3 à -115.8	$\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2$	<i>i</i>	S ₄	120.64
-118.3; -119.07; -119.8; -120.54	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CFCl-CH}_2$	<i>j</i>	S ₅	160.14
-120.25	$\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CFCl-CH}_2\text{-CF}_2$	<i>k</i>		
-135.8	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CFCl-CF}_2\text{-CH}_2$	<i>l</i>	S ₆	2.45

Les zones S_i permettent la détermination de la fraction molaire de VDF selon la formule suivante² :

$$\frac{n_{VDF}}{n_{VDF} + n_{CTFE}} = \frac{S_1 + S_2 + 3S_3 - S_4}{S_5 + S_6 + 2(S_4 - S_3)} \cdot \frac{3}{2}$$

La fraction molaire en CTFE déduite est de 4.8 % contre 4.56 % théorique. (Les imprécisions d'intégration suffisent à expliquer cette différence.) Le point intéressant de ce spectre réside dans le fait que les intégrales relatives aux séquences faisant intervenir le motif CTFE sont du même ordre de grandeur que celles relatives aux enchaînements irréguliers d'unités VDF. Néanmoins, cette faible teneur a un impact très important sur le spectre RPE obtenu, la seule intégration dans le modèle de simulation des 5 espèces radicalaires relatives au PVDF ne permettant pas de simuler dans sa totalité le spectre RPE du copolymère p(VDF-co-CTFE). Ainsi, bien que présent en faible proportion, la contribution des espèces radicalaires dérivées de la radiolyse des motifs CTFE ne peut être négligée.

Les signaux RMN de faibles intensités présentent néanmoins un certain intérêt car ils permettent l'élimination des espèces radicalaires dont les enchaînements qui les forment sont peu nombreux. En effet, les enchaînements de motif CTFE-CTFE sont peu représentés (comparaison des massifs *d* et *f* à *e*). Il en est de même pour les enchaînements irréguliers entre motifs CTFE-CTFE et VDF-CTFE pour lesquels on ne distingue pas de pics sur les zones attendues.⁵ Ainsi les espèces VI et VII peuvent être éliminées. Le radical polyényle (XIV) peut aussi être éliminé car sa contribution est déjà intégrée à travers la simulation du radical polyényle relatif au PVDF (I) comme l'avait démontré Onishi et al.⁸

Cependant, l'étude du spectre RMN ne permet pas de sélectionner, selon une base solide, un nombre suffisamment faible d'espèces à simuler. D'autres considérations doivent être prises en compte, mais à ce jour trop d'incertitudes subsistent pour déterminer clairement les espèces formées lors de la radiolyse du p(VDF-co-CTFE). La quantification totale des radicaux est néanmoins possible et les effets des conditions d'irradiation peuvent être étudiés.

A1.2. EFFET DE LA DOSE

L'évolution de la concentration en radicaux en fonction de la dose d'irradiation pour le copolymère p(VDF-co-CTFE) est représentée (Figure 4a). Comme dans le cas du PVDF et du p(VDF-co-HFP), la concentration augmente en fonction de la dose jusqu'à une valeur limite. Le palier est aussi atteint à partir de 150 kGy mais la proportion de chaque espèce continue à évoluer lorsque la dose augmente. La Figure 4b montre sans ambiguïté une augmentation de la proportion

des radicaux polyényles avec la dose. La forme du signal tend en effet vers un large singulet et les structures hyperfines des autres massifs sont de plus en plus masquées sous ce signal. Ce phénomène est commun aux trois grades polymères et peut en fait être étendu à tout polymère pouvant conduire à la formation de structures insaturées conjuguées comme l'ont démontré Onishi et al.⁸ L'allure des spectres aux fortes doses (300 et 500 kGy) devient relativement proche. Il semble donc que la concentration relative de chaque espèce ne varie pas de façon significative entre ces deux doses. La concentration en radicaux totale obtenue au palier est du même ordre que celle du PVDF ($5 \cdot 10^{18}$ spin.g⁻¹), mais inférieure à celle déterminée pour le copolymère p(VDF-co-HFP). A l'inverse du p(VDF-co-HFP), le comonomère CTFE ne semble pas conduire à des radicaux présentant une stabilité bien supérieure à celle des radicaux dérivés de l'unité VDF.

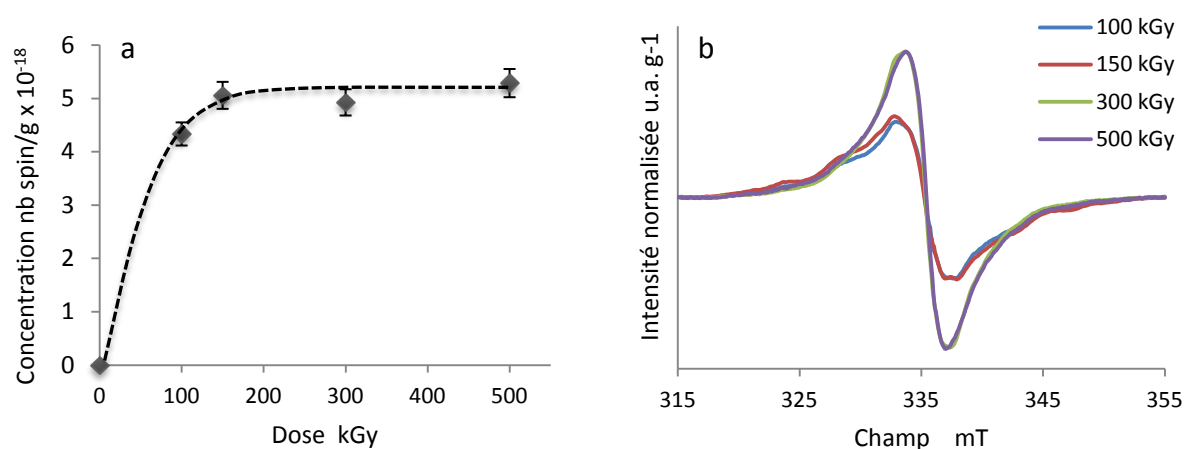


Figure 4. a) Evolution de la concentration en radicaux dans le copolymère p(VDF-co-CTFE) en fonction de la dose. Irradiation sous argon - Mesure à la fin de l'irradiation à t_0 . b) Allure des spectres correspondants.

A1.3. EFFET DU RECUIT

La concentration radicalaire ainsi que la répartition de chaque espèce sont fortement affectées par un recuit comme peut en témoigner la Figure 5a. L'allure des spectres ainsi que leur intensité relative varient avec la durée de recuit. La Figure 5b montre de façon quantitative la décroissance du nombre de radicaux en fonction de la durée de recuit à 100 °C pour des doses de 150 et 300 kGy. Une diminution rapide de la concentration est observée au cours des premières minutes de recuit. Ensuite la vitesse de décroissance est relativement faible et l'évolution de la concentration peut s'apparenter à un palier pour les valeurs de dose d'irradiation testée. En revanche, la quantité résiduelle de radicaux mesurée aux temps de recuit longs est plus importante pour la dose initiale d'irradiation élevée. Comme il a été montré pour les autres grades polymères, ce phénomène est dû à un degré de réticulation de la matrice plus élevé aux doses fortes. Klimova et al.^{9,10} ont en effet montré que la stabilité des radicaux augmente lorsque le degré de réticulation devient plus important.

Ceci est lié au fait que les réactions de terminaison sont d'autant moins favorisées que le degré de réticulation est important. Pour une dose initiale de 300 kGy, le nombre de radicaux résiduels après recuit est 2,4 fois plus élevé qu'à 150 kGy. En outre, si la température de recuit est supérieure à la température de fusion, tous les radicaux sont consommés et ceci quelle que soit la dose d'irradiation. Ainsi, la localisation des radicaux résiduels ne peut encore être clairement élucidée (phase amorphe vs phase cristalline). L'augmentation de la quantité résiduelle après recuit laisse à penser, en premier lieu, que les radicaux se localisent dans la phase amorphe réticulée. Leur réaction totale après la fusion des cristaux suggère aussi que la stabilité des radicaux est intimement liée à la phase cristalline. Aymes-Chodur et al ont d'ailleurs suggéré que les radicaux stables étaient localisés à l'interface des phases amorphe et cristalline.¹⁷ Cette hypothèse est cependant peu probable car les mouvements de chaînes liées aux relaxations de l'interphase cristal-amorphe se produisent aux alentours de 10°C tandis que le "premelting" en surface des lamelles a lieu généralement autour de 75 °C.¹¹⁻¹³ Komaki et al.¹⁴ ont quant à eux suggéré que les radicaux stables localisés dans la phase cristalline diffusent vers la phase amorphe pour réagir. Des expériences supplémentaires sont toutefois requises pour lever toute ambiguïté sur la localisation des espèces stables à 100 °C.

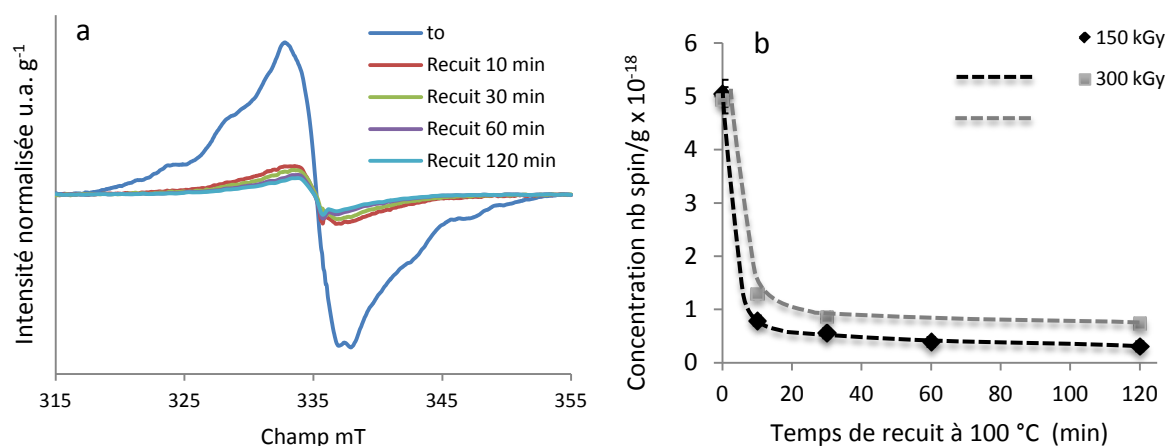


Figure 5. a) Evolution du spectre RPE du p(VDF-co-CTFE) irradié à 150 kGy sous argon en fonction de la durée de recuit à 100°C . b) Evolution de la concentration radicalaire en fonction de la durée de recuit suivant différentes doses d'irradiation.

ANNEXE 2 - REACTIVITE DES RADICAUX SOUS AIR

A2.1. ETUDE PRELIMINAIRE

Le devenir des radicaux stables alkyles ou polyényles lorsqu'ils sont mis au contact de l'oxygène de l'air a été étudié pour les différentes matrices polymères. Cette voie a tout d'abord été envisagée afin d'évaluer la stabilité des radicaux en s'affranchissant d'un maintien sous atmosphère inerte. Les spectres RPE ont été enregistrés après la mise sous air d'échantillons irradiés. L'évolution de la concentration en radicaux en fonction du temps a aussi été suivie, les échantillons étant maintenus au contact de l'air à la température ambiante.

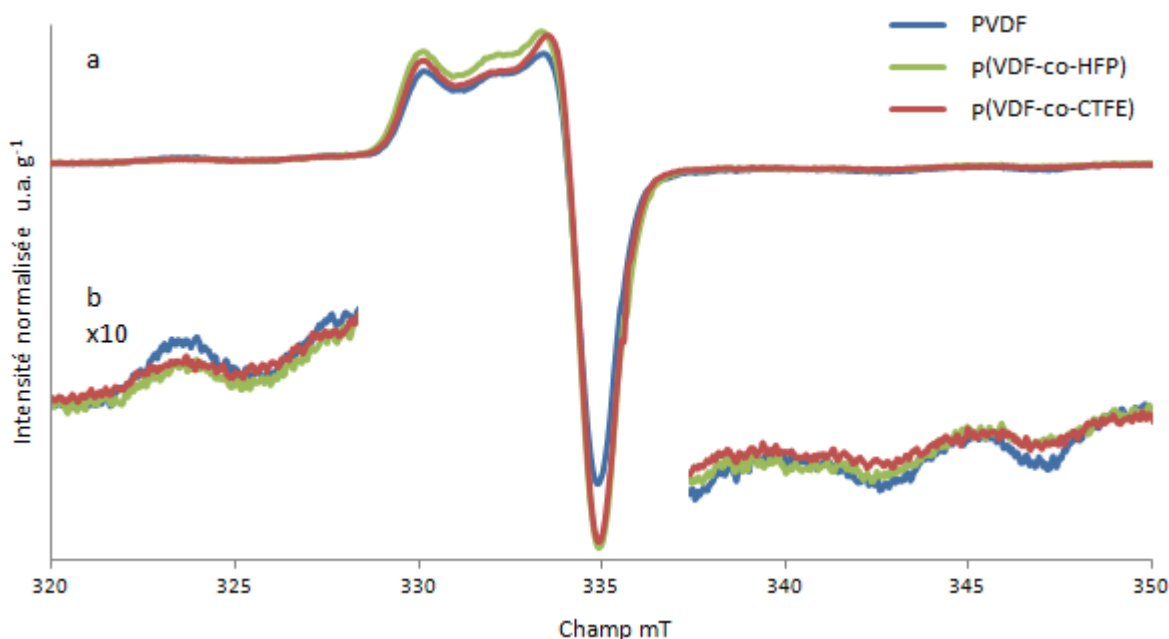


Figure 6. a) Spectres RPE d'échantillons irradiés sous argon à 150 kGy et mis au contact de l'oxygène de l'air pendant 10 minutes à température ambiante. b) Echelle x10. Mesure à 255K.

La Figure 6a montre le changement fondamental de l'allure des spectres RPE. Quelle que soit le grade polymère, les spectres RPE présentent une dissymétrie caractéristique des radicaux peroxydes ROO^\bullet .¹⁵⁻²¹ De plus, l'allure de chacun des trois spectres est très proche. Ceci indique que la majorité des espèces radicalaires en présence sont de même nature. La réaction de conversion des radicaux alkyles en radicaux peroxyde a pu être qualifiée de rapide.¹⁶ Toutefois il subsiste des espèces non converties comme en témoigne la Figure 6.b qui montre la présence de structures hyperfines indépendantes des radicaux peroxydes sur les bords des spectres. Ces espèces doivent être localisées dans des zones imperméables à l'oxygène telles que les cristallites¹⁷ et sont en faible quantité. Ces

résultats diffèrent de ceux énoncés par Aymes-Chodur et al.¹⁷ qui ont conclu que la réaction de conversion $R^\circ + O_2 \rightarrow ROO^\circ$ était négligeable dans le cas du PVDF lorsque l'irradiation était réalisée directement sous air. Les spectres RPE qu'ils présentent sont néanmoins différents et la contribution des radicaux non oxydés est clairement plus importante. D'ailleurs, si l'on se réfère à la Figure 6b, on retrouve aisément les lignes caractéristiques du double quintet associé au radical $-CF_2-CH^\circ-CF_2-$ mais leur proportion restent globalement trop faible pour être quantifiée. Néanmoins, l'accès à la concentration globale de toutes les espèces est possible (Tableau 3).

Tableau 3. Diminution de la concentration radicalaire après mise au contact l'air à T_a .

nb spin/g $\times 10^{-18}$	PVDF	p(VDF-co-HFP)	p(VDF-co-CTFE)
Avant mise au contact de l'air	5.0	6.0	4.9
En présence d'air 10 min	4.2	4.7	3.7

Une diminution entre 15 et 25% est observée et est plus prononcée pour les copolymères. Une grande majorité des radicaux alkyle et polyényle est donc rapidement convertie en radicaux ROO° alors que 15 à 25% d'espèces radicalaires présentes au préalable ont disparu pour conduire à la formation de peroxyde ou d'hydropéroxyde.

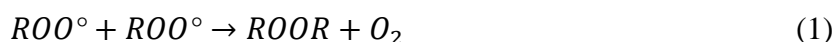
Les valeurs de pertes dues à l'exposition sous air sont légèrement plus faibles que celles évoquées par Kuzuya et al.²² qui étaient de l'ordre de 30 à 40% pour la plupart des polymères. La différence observée suivant la nature de la matrice n'a pas fait l'objet d'une recherche plus avancée. Notons cependant qu'elle peut être due à de multiples facteurs tels que la cristallinité (zone imperméables à O_2) ou la mobilité des chaînes (diffusion de l'oxygène). La stabilité intrinsèque des radicaux semble quant à elle, ne pas être un facteur déterminant puisque la quantité résiduelle des radicaux alkyle ou polyényle après la mise sous air est très faible au regard de celle des radicaux peroxyde.

A2.2. STABILITE DES RADICAUX PEROXYDES EN FONCTION DU TEMPS

La décroissance de la quantité de radicaux mis au contact de l'air à température ambiante en fonction du temps est représentée sur la Figure 7.a. En premier lieu, une diminution rapide de la concentration est observée. Ceci conforte les premières mesures présentées dans la partie précédente. Ensuite, pour des temps relativement longs, la concentration en radicaux peroxyde continue de diminuer, telle que seulement une dizaine de pourcents de la quantité initiale (avant mise au contact de l'air) ne subsiste. Elle est de 15 % pour les copolymères et de 20 % pour le PVDF. Ces valeurs

sont du même ordre de grandeur que celles obtenues après une heure de recuit à 100°C sous atmosphère inerte. Ainsi, les radicaux peroxyde sont plus réactifs que leurs homologues non oxydés.

Pour aller plus loin, la part des radicaux non oxydés étant relativement faible (Figure 6. a et b), la différenciation entre radicaux alkyle et peroxyde peut être négligée. Il est donc possible de considérer que les équations de réaction principales sont :



Si l'on tient compte du fait que les échantillons sont saturés en oxygène et que la part des radicaux alkyles est très faible devant la contribution des espèces peroxyde, on peut faire l'hypothèse d'un état quasi stationnaire relatif aux radicaux R° . Ainsi la vitesse de formation des radicaux R° suivant la réaction 2 (équivalent à la consommation des radicaux ROO°) est équivalente à la vitesse de consommation des radicaux R° suivant la réaction (3) (équivalent à l'obtention de radicaux ROO°). Ainsi, le mécanisme de réaction des radicaux ROO° peut être approximé à la consommation selon la réaction (1) dont la cinétique peut être mise en équation suivant une loi d'ordre 2 et basée sur la diffusion (équation de Smoluchowski).¹⁷ Une bonne corrélation est observée comme en témoigne la Figure 7. b.

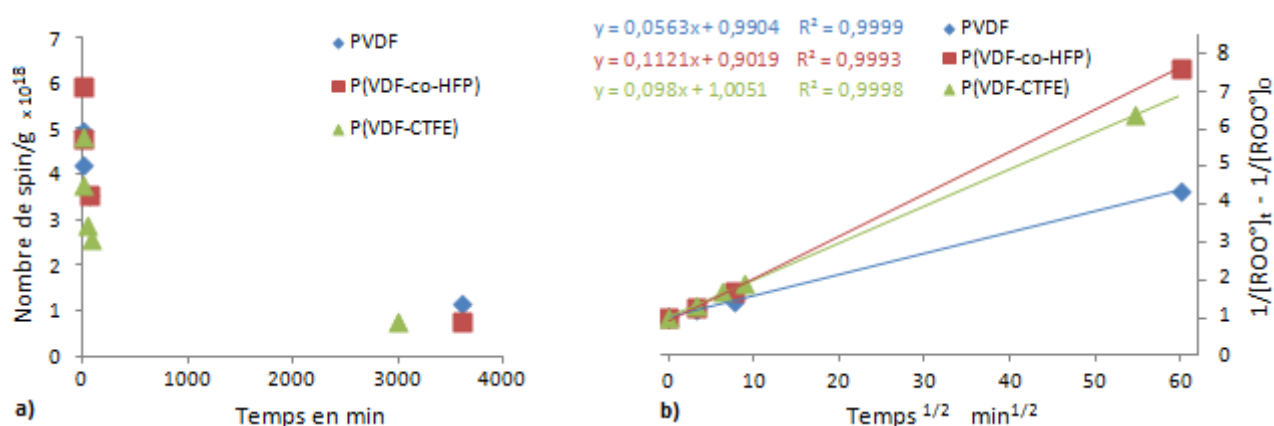


Figure 7. a) Représentation de l'évolution de la concentration radicalaire en fonction du temps à température ambiante et au contact de l'air. b) Cinétique de décroissance de la quantité de radicaux interprétée suivant l'équation de Smoluchowski.¹⁷

L'équation de Smoluchowski, généralement utilisée pour les modèles où la réaction entre espèces est fonction de leur diffusion peut être exprimée telle que :¹⁷

$$\frac{1}{[R^\circ]_t} - \frac{1}{[R^\circ]_0} = 4\pi r_0 D \cdot \left(1 + \frac{2r_0}{\sqrt{\pi D t}}\right) \cdot t$$

Avec $[R^\circ]_t$ et $[R^\circ]_0$ les concentrations en radicaux à l'instant t et initiale respectivement, r_0 la distance minimale entre 2 radicaux permettant leur réaction, et D leur coefficient de diffusion. Pour un coefficient de diffusion très faible, l'équation peut être simplifiée et mise sous la forme :

$$\frac{1}{[R^\circ]_t} - \frac{1}{[R^\circ]_0} \approx 8r_0 D \cdot \sqrt{\pi D t}$$

Si l'on compare grossièrement les pentes obtenues sur la Figure 7. b, proportionnelles aux coefficients de diffusion des radicaux, les valeurs obtenues pour les copolymères sont très proches tandis que l'homopolymère se distingue par une cinétique de consommation plus faible. Ceci semble en bon accord avec les propriétés initiales des copolymères, pour lesquels la présence du comonomère conduit à la plastification de la matrice, et donc à une augmentation de la mobilité.²³ Ces résultats préliminaires nécessiteraient bien évidemment d'être complétées afin de statuer sur l'influence de la structure chimique des polymères sur la vitesse de consommation des radicaux. L'étude des radicaux peroxyde et des structures qu'ils engendrent présente néanmoins un intérêt particulier. En effet, la formation de ponts peroxyde ou de fonctions hydroperoxyde constitue une voie intéressante pour une postmodification de la matrice dans laquelle ils sont présents.²⁴ Ces espèces sont potentiellement réactivables par voie thermique ou processus redox, et constituent ainsi une méthode de stockage des radicaux. Néanmoins, la nécessité d'une activation supplémentaire nous a conduits à écarter cette voie dans l'optique de la modification de matériaux macroporeux de type membrane.

ANNEXE 3 - ANALYSE RPE D'ÉCHANTILLONS IRRADIÉS EN PRESENCE DE TAIC

Le bénéfice apporté par l'insertion d'un agent réticulant a été démontré sans ambiguïté en termes d'amélioration des propriétés macroscopiques. Il était donc intéressant de déterminer si le TAIC avait aussi une influence sur la quantité de radicaux générés dans la matrice et disponibles pour amorcer la polymérisation d'un monomère ajouté dans un second temps (stratégie pré-irradiation). En ce sens, des mesures RPE ont été réalisées sur des échantillons contenant 10 wt% de TAIC et irradiés à 150 kGy sous argon (Figure 8).

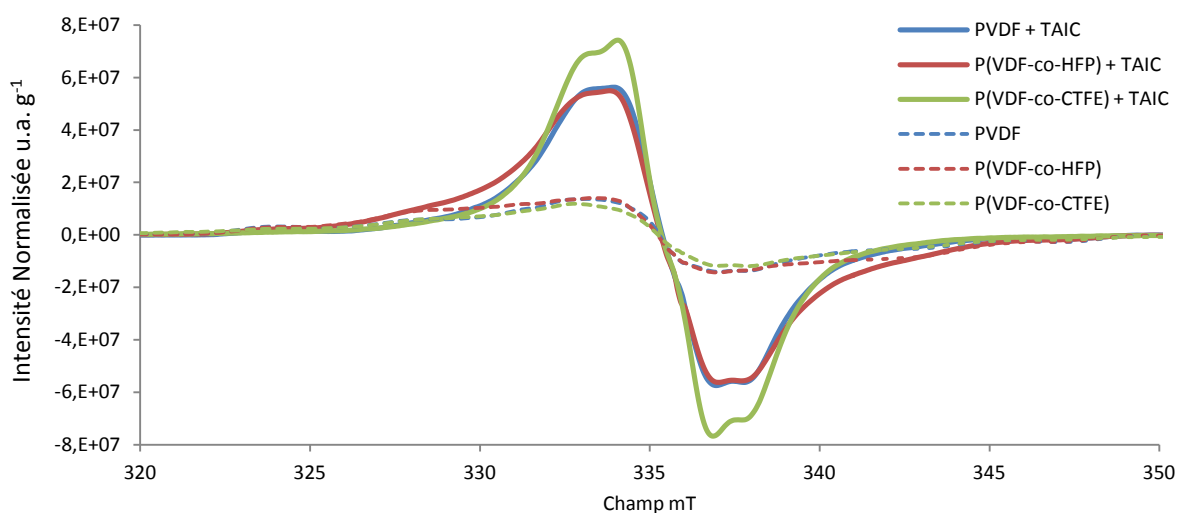


Figure 8. Spectres RPE des différents grades polymères contenant 10 wt% de TAIC et irradiés à 150 kGy sous argon. Les spectres obtenus pour les mêmes grades polymères sans TAIC irradiés dans les mêmes conditions sont rappelés en pointillés.

Cette figure révèle plusieurs points intéressants. Le premier concerne la forme des signaux qui est dominée par un massif important occupant le centre du spectre et ceci, quelle que soit la matrice polymère. La présence de TAIC modifie donc la nature des radicaux formés lors de l'irradiation. De plus, l'étude de la réponse RPE du TAIC irradié seul dans les mêmes conditions (Figure 9) montre que les spectres correspondant au mélange polymère-TAIC ne peuvent être obtenus par la somme pondérée de chacune des contributions des polymères et du TAIC. Ceci signifie que les radicaux formés dans le mélange polymère-TAIC sont singuliers.

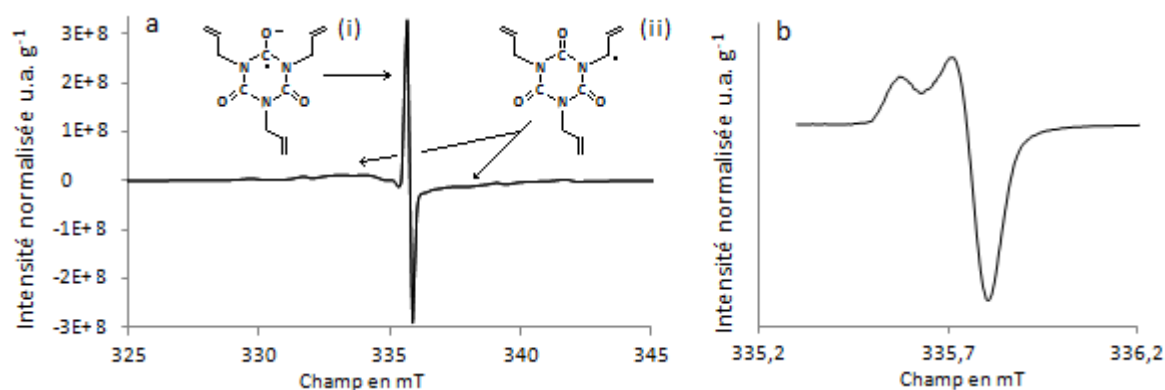


Figure 9. a) Spectre RPE du TAIC irradié à 150 kGy sous argon, 1024 pts de mesure répartis sur 40 mT et espèces radicalaires associées selon ref 25 ; (b) Zoom sur la partie centrale, 512 pts de mesure répartis sur 10 mT.

Par ailleurs, Forstythe et al.²⁵ ont étudié le spectre du TAIC irradié sous gamma. Ils ont proposé l'identification de deux espèces radicalaires. Le fin singlet central (Figure 9.a) représente la contribution du radical anion carbonyle (i) tandis que les structures secondaires de part et d'autre du singlet pouvaient être assignées au radical allyle (ii), le second étant formé à partir du premier par un mécanisme photolytique et thermique. Le singlet est en fait un signal dissymétrique (Figure 9. b) ce qui semble plus plausible au regard de la nature du radical. Les spectres RPE obtenus pour les mélanges {polymère + TAIC} sont néanmoins trop complexes pour permettre de retrouver les espèces radicalaires qui les composent.

Le second point concerne l'augmentation de la concentration en radicaux lorsque les matrices sont irradiées en présence de 10 wt% de TAIC. Un gain significatif de la quantité de radicaux par gramme de polymère de 50 % à 85 % est en effet observé (Figure 10.a). L'augmentation de la quantité de radicaux stable avait déjà été observée dans le cas du PTFE contenant un agent réticulant.²⁶ La stabilité des radicaux dans la phase amorphe réticulée est augmentée, les chaînes ayant une mobilité réduite. L'augmentation de la concentration en radicaux est plus importante dans le cas des copolymères et peut s'expliquer par leur plus faible taux de cristallinité (le TAIC n'étant pas présent dans la phase cristalline). De plus, l'étude de l'effet du recuit à 100 °C conforte la dépendance de la stabilité des radicaux en fonction de la mobilité macromoléculaire. La quantité résiduelle de radicaux après un recuit d'une heure à 100 °C est en effet beaucoup plus importante lorsque les matrices sont hautement et densément réticulées. (Figure 10.b)

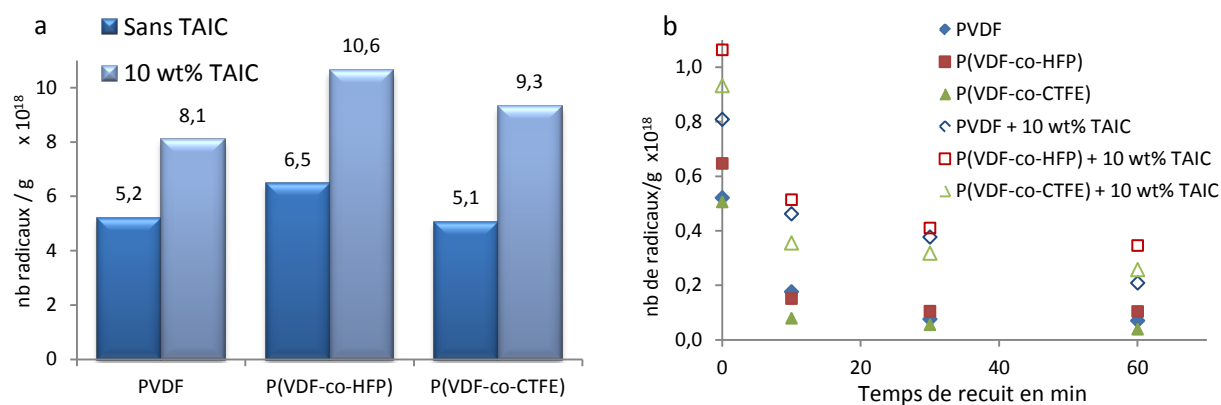


Figure 10. a) Concentration radicalaire en fonction du type de matrice et de la présence de TAIC. b) Evolution de la concentration radicalaire en fonction de la durée de recuit sous atmosphère inerte à 100 °C.

L'introduction du TAIC permet donc la combinaison d'excellentes propriétés macroscopiques et une augmentation significative du nombre de radicaux résiduels, ceux-ci pouvant jouer le rôle d'amorceur de polymérisation vis à vis d'un monomère ajouté dans un second temps. Leur mobilité serait néanmoins réduite étant donné la densité de réticulation élevée produite par un tel système.

ANNEXE 4 - INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE D'IRRADIATION

L'atmosphère d'irradiation, du point de vue industriel, est un paramètre d'étude capital puisque une irradiation sous atmosphère inerte nécessite une structure et des équipements supplémentaires et reste difficilement applicable pour le traitement de volumes importants. La possibilité de s'affranchir de telles conditions représente donc un enjeu majeur. Dans cette optique, une étude a été menée en parallèle afin de déterminer l'impact de l'oxygène de l'air pendant l'irradiation. Les principales propriétés étudiées sont les propriétés mécaniques, le comportement en milieu solvant ainsi que la densité de réticulation obtenue à partir de mesures rhéologiques. La dose choisie pour cette étude est de 150 kGy et le traitement des échantillons est identique à celui précédemment présenté. Les échantillons subissent un recuit d'une heure à 100°C. La comparaison est réalisée pour les trois grades et est aussi étendue au cas des polymères contenant 13 wt% de TAIC.

A4.1. EVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES EN TRACTION

Les valeurs des principaux paramètres obtenus en traction sont présentées (Tableau 4). Les mesures ne montrent pas de variations significatives de la tenue mécanique selon l'atmosphère d'irradiation. En effet, bien qu'une légère augmentation du module soit observée lorsque les polymères sont irradiés sous air, les variations restent comprises dans le domaine d'incertitude pour les trois grades. De la même façon, les contraintes à rupture évoluent peu. On retrouve ce même comportement en présence de TAIC. Seule l'énergie à rupture semble être légèrement affectée et traduit une diminution de l'allongement à rupture. Cette diminution est de faible amplitude lorsqu'aucun agent réticulant n'est incorporé. (Le copolymère p(VDF-co-HFP) présente un allongement à rupture assez dispersé et essentiellement fonction de la propagation de la striction le long de l'échantillon). En présence de TAIC, on retrouve cette diminution d'énergie à rupture.

La présence d'oxygène lors de l'irradiation n'influe donc pas sur la rigidité et la résistance des matériaux. Une certaine fragilisation peut toutefois être observée en raison d'une diminution de l'allongement à rupture. Cependant, cette modification n'est pas limitante pour l'application demandée car les matériaux ne sont pas sollicités au delà de leur seuil de plasticité.

Tableau. 4. Propriétés mécaniques obtenues en traction en fonction de l'atmosphère d'irradiation et de la présence d'un agent réticulant. Dose : 150 kGy.

Atmosphère	Module Elastique MPa		Contrainte à Rupture MPa		Energie à Rupture J.cm ⁻²	
	Argon	Air	Argon	Air	Argon	Air
<i>Sans agent de réticulation</i>						
PVDF	1010 ± 30	1020 ± 20	77 ± 2	72 ± 7	35 ± 3	33 ± 5
p(VDF-co-HFP)	540 ± 20	570 ± 10	38 ± 5	46 ± 2	51 ± 20	30 ± 5
p(VDF-co-CTFE)	500 ± 40	530 ± 10	45 ± 5	48 ± 2	27 ± 3	20 ± 1
<i>Avec agent de réticulation - 13 wt% TAIC</i>						
PVDF	1260 ± 20	1280 ± 20	75 ± 1	78 ± 2	32 ± 5	38 ± 4
p(VDF-co-HFP)	1090 ± 5	1060 ± 15	71 ± 1	67 ± 1	22 ± 2	12 ± 2
p(VDF-co-CTFE)	920 ± 10	1150 ± 200	63 ± 3	49 ± 1	25 ± 2	20 ± 1

A4.2. CARACTÉRISATION DU RÉSEAU

Les essais consistent à déterminer le taux de gel et le taux de gonflement, et ont été réalisés dans le DMF suivant les conditions précédemment relatées (Chapitre III, Partie I). Ils sont utilisés afin de mettre en évidence une éventuelle modification du réseau formé lors de l'irradiation, ou une variation d'affinité solvant matrice à travers l'oxydation de la matrice.

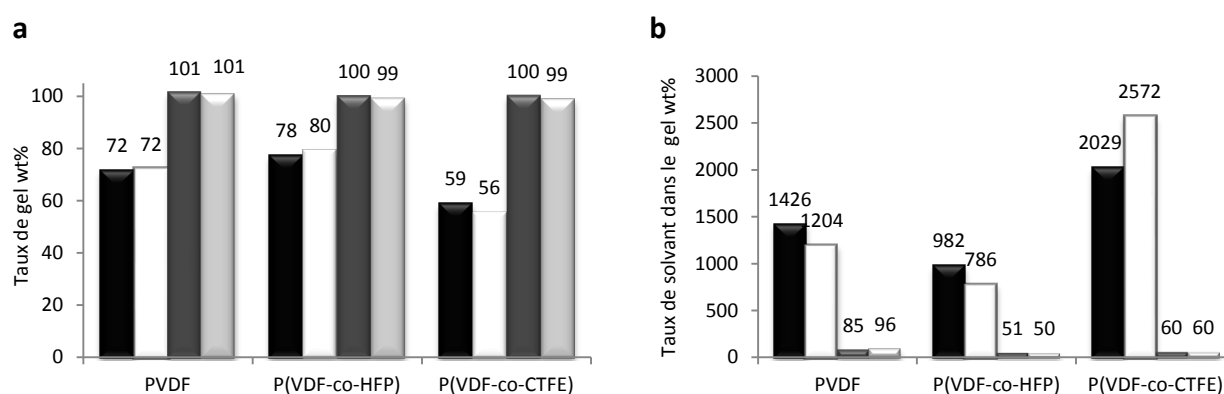


Figure 11. Comparaison des taux de gel (a) et des taux de solvant dans le gel (b) en fonction de l'atmosphère d'irradiation. Noir, irradiation sous argon ; Blanc, irradiation sous air ; Gris foncé, irradiation du mélange polymère-TAIC sous argon ; Gris clair, irradiation du mélange polymère-TAIC sous air.

Les taux de gel ne sont pas affectés par l'atmosphère d'irradiation (Figure 11.a). En effet, dans le cas où les polymères ne contiennent pas de TAIC les variations observées sont de faibles amplitudes.

Ainsi, la présence d'oxygène lors de l'irradiation ne semble pas conduire dans notre cas à une augmentation des phénomènes de dégradation tels que les scissions de chaîne.²⁷ Lorsque les polymères sont irradiés en présence d'agent réticulant, les taux de gel sont de 100 % quelle que soit l'atmosphère d'irradiation. Les valeurs de taux de gonflement du gel lorsque les polymères contiennent du TAIC (Figure 11.b) confirment la non modification des propriétés sol-gel par l'atmosphère d'irradiation. La densité de réticulation avec le concours d'agent de réticulation reste élevée et le gonflement est extrêmement limité. En revanche, le taux de gonflement des matrices irradiées sans TAIC est modifié. Le PVDF et le p(VDF-co-HFP) voient leur prise de solvant diminuer lorsqu'ils sont irradiés sous air, tandis que le phénomène inverse se produit pour le p(VDF-co-CTFE).

La mesure des modules de conservation au plateau de réticulation montre aussi une modification du réseau (Tableau 5). En effet, une diminution de la densité de réticulation lorsque l'irradiation est réalisée sous air est observée. Ces variations sont de l'ordre de 2 à 18 % selon la matrice et tendraient à démontrer à l'inverse des mesures de gonflement, la formation d'un réseau plus lâche. Les différences obtenues suivant la nature des tests de caractérisation peuvent être dues d'une part au fait que les tests de gonflement sont régis par les affinités polymère-solvant et d'autre part, à une évolution de l'échantillon durant la mesure en température du module de conservation. En effet, les structures peroxyde et hydroperoxyde formées lors d'une irradiation en présence d'oxygène sont sensibles à la température et peuvent réagir. Néanmoins, ni l'oxydation de la matrice, ni la réaction des peroxydes n'a pu être mise en évidence par analyses calorimétriques ou spectroscopiques et la compréhension de ces divergences nécessite des analyses complémentaires. En présence de TAIC, une diminution de la densité de réticulation est aussi observée mais de façon plus réduite.

Tableau. 5. Evolution du module de conservation à 180 °C en fonction de l'atmosphère d'irradiation. Dose : 150 kGy.

G' (180°C) MPa	Sans agent de réticulation		Perte (%)	Avec agent de réticulation -		Perte (%)
Atmosphère	Argon	Air		Argon	Air	
PVDF	0.64 ± 0.05	0.63 ± 0.05	2	12.3 ± 0.1	12.1 ± 0.1	2
p(VDF-co-HFP)	0.50 ± 0.05	0.45 ± 0.05	10	14.6 ± 0.1	13.9 ± 0.1	5
p(VDF-co-CTFE)	0.20 ± 0.05	0.16 ± 0.05	18	9.0 ± 0.1	8.3 ± 0.1	8

A4.3. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE.

Cette étude avait initialement été menée afin de montrer la formation des composés oxydés lorsque les polymères sont irradiés sous air. Néanmoins, si la vocation première de cette étude n'a pas abouti, elle a pu montrer un phénomène suffisamment intéressant qui justifie de le présenter.

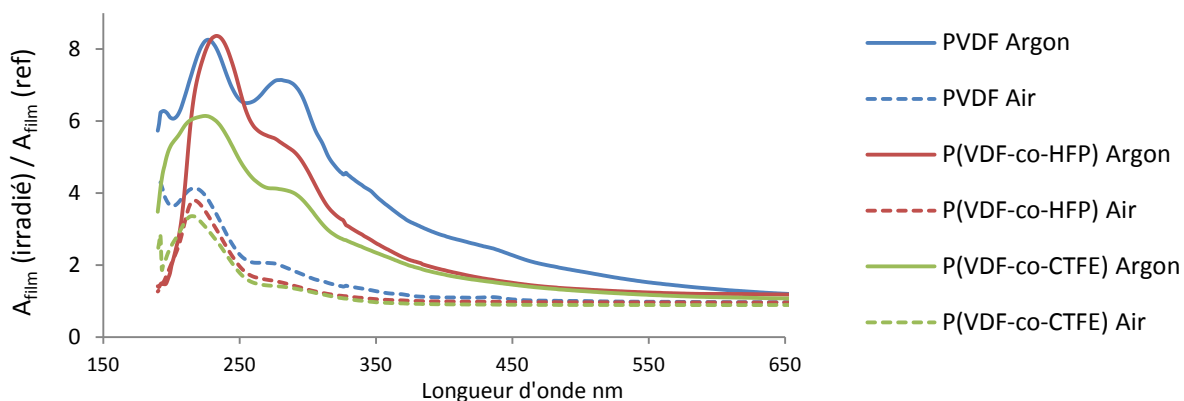


Figure 121. Gain d'absorption des spectres UV-visible de films polymères irradiés à 500 kGy sous différentes atmosphères. (Gain calculé à partir du rapport des absorbances des films irradiés et de leurs références respectives). Recuit 1 h à 100 °C.

La Figure 12 met en évidence à travers la réduction de la bathochromie, une diminution du rendement de formation des structures polyène lorsque l'irradiation est réalisée sous air. En effet, l'absorption aux longueurs d'onde élevées diminue de manière significative. Seul deux bandes d'absorption subsistent à 215 nm et 275 nm. L'attribution de ses bandes reste difficile car les longueurs d'ondes d'absorption des insaturations conjuguées et des composés oxydés (cétone, aldéhyde etc...) se superposent.²⁸ Ce phénomène peut être directement lié à la formation de radicaux peroxyde lors de l'irradiation. Les radicaux alkyle réagissent rapidement avec l'oxygène dissous dans la matrice comme démontré au cours de l'étude précédente. Ainsi, les radicaux alkyle ne peuvent évoluer au cours de l'irradiation en radicaux polyényle.

CONCLUSION

Ces études complémentaires ont montré que l'influence de l'atmosphère d'irradiation sur les propriétés macroscopiques des trois grades polymères n'est pas néfaste. Les propriétés mécaniques ainsi que les propriétés sol-gel sont en effet peu affectées. En présence d'agent de réticulation, les différences observées selon l'atmosphère d'irradiation sont réduites.

Cependant, la présence d'oxygène a un effet indésirable sur les radicaux. La seule exposition à l'air réduit leur concentration et leur stabilité. Ainsi, ces conditions ne sont pas optimales pour aborder une stratégie de modification par greffage. La réponse électrochimique des polymères oxydés est de plus un point à encore élucider.

REFERENCES

1. Hill, D. J. T.; Thurecht, K. J.; Whittaker, A. K. A study of the radiation chemistry of poly(chlorotrifluoroethylene) by ESR spectroscopy. *Radiation physics and chemistry* **2003**, 68 (5), 857-864.
2. Murasheva, Y. M.; Shashkov, A. S.; Galil-Ogly, F. A. Analysis of ^{19}F NMR spectra of vinylidene fluoride-trifluorochloroethylene copolymers. *Polymer Science U.S.S.R.* **1979**, 21 (4), 968-974.
3. Dec, S. F.; Wind, R. A.; Maciel, G. E. Solid-state fluorine-19 nuclear magnetic resonance study of fluorocarbon polymers. *Macromolecules* **1987**, 20 (11), 2754-2761.
4. Isbester, P. K.; Kestner, T. A.; Munson, E. J. High-resolution variable-temperature MAS ^{19}F NMR spectroscopy of fluorocarbon polymers. *Macromolecules* **1997**, 30 (9), 2800-2801.
5. Isbester, P. K.; Brandt, J. L.; Kestner, T. A.; Munson, E. J. High-resolution variable-temperature ^{19}F MAS NMR spectroscopy of vinylidene fluoride based fluoropolymers. *Macromolecules* **1998**, 31 (23), 8192-8200.
6. Wang, Z.; Zhang, Z.; Chung, T. C. M. High dielectric VDF/TrFE/CTFE terpolymers prepared by hydrogenation of VDF/CTFE copolymers : Synthesis and characterization. *Macromolecules* **2006**, 39 (13), 4268-4271.
7. Li, H. F.; Yue, C. B.; Bian, H. Preparation and microstructure of poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene). *Zhongnan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* **2009**, 40 (2), 362-366.
8. Ohnishi, S. I.; Ikeda, Y.; Sugimoto, S. I.; Nitta, I. On the ESR Singlet Spectra Frequently Observed in Irradiated Polymers at a Large Dose. *Journal of Polymer Science* **1960**, 47 (149), 503-507.
9. Klimova, M.; Tino, J.; Borsig, E.; Ambrovic, P. The Effect of Crosslinking on the Reactivity of Free Radicals in Isotactic Polypropylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1985**, 23 (1), 105-111.
10. Klimova, M.; Szöcs, F.; Bartos, J.; Vacek, K.; Pallanova, M. ESR and DSC Study of the Radiation Crosslinking Effect on Macroradical Decay in Poly(Vinylidene Fluoride). *Journal of Applied Polymer Science* **1989**, 37 (12), 3349-3458.
11. McBrierty, V. J.; Douglass, D. C.; Weber, T. A. Nuclear magnetic relaxation and molecular motion in poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1976**, 14 (7), 1271-1286.

12. Tiwari, V. K.; Kulriya, P. K.; Avasthi, D. K.; Maiti, P. Poly(Vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene)/Layered Silicate Nanocomposites: The Effect of Swift Heavy Ion. *The journal of physical chemistry. B* **2009**, *113* (34), 11632-11641.
13. Simoes, R. D.; Rodriguez-Perez, M. A.; De Saja, J. A.; Constantino, C. J. L. Thermomechanical characterization of PVDF and p(VDF-TrFE) blends containing corn starch and natural rubber. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2009**, *99* (2), 621-629.
14. Komaki, Y.; Ishikawa, N.; Morishita, N.; Takamura, S. Radicals in heavy ion-irradiated polyvinylidene fluoride. *Radiation Measurements* **1996**, *26* (1), 123-129.
15. Toriyama, K.; Iwasaki, M. Change with Temperature of the Electron Spin Resonance Spectra of $\sim\text{CF}_2\text{-CF}_2^\circ$ Trapped in Irradiated Polytetrafluoroethylene. *The Journal of Physical Chemistry* **1969**, *73* (9), 2919-2924.
16. Allayarov, S. R.; Konovalova, T. A.; Waterfield, A.; Focsan, A. L.; Jackson, V.; Cracium, R.; Kispert, L. D.; Thrasher, J. S.; Dixon, D. A. Low-temperature fluorination of fluoro-containing polymers EPR studies of polyvinylidenefluoride and the copolymer of tetrafluoroethylene with ethylene. *Journal of Fluorine Chemistry* **2006**, *127*, 1294-1301.
17. Aymes-Chodur, C.; Esnouf, S.; Le Moël, A. ESR Studies in γ -irradiated and PS-Radiation-Grafted Poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2001**, *39*, 1437-1448.
18. Betz, N.; Petersohn, E.; Le Moël, A. Free Radicals In Swift Heavy ion Irradiated Fluoropolymers: An Electron Spin Resonance Study. *Radiation Physics and Chemistry* **1996**, *47* (3), 411-414.
19. Goslar, J.; Hilczer, B.; Smogor, H. ESR Studies of Fast Electron Irradiated Ferroelectric Poly(Vinylidene Fluoride). *Acta Physica Polonica A* **2005**, *108* (1), 89-94.
20. Schilck, S.; Chamulitrat, W.; Kevan, L. Electron Spin Resonance Study of Peroxy Labels in a Copolymer of Tetrafluoroethylene-Hexafluoropropylene. *Journal of Physical Chemistry (1952)* **1985**, *89* (20), 4278-4282.
21. Siegel, S.; Hedgpeth, H. Chemistry of Irradiation Induced Polytetrafluoroethylene Radicals: I. Re-examination of the EPR Spectra. *The Journal of Chemical Physics* **1967**, *46* (10), 3904-3912.
22. Kuzuya, M.; Ito, H.; Kondo, S. I.; Noda, N.; Noguchi, A. Electron Spin Resonance Study of the Special Features of Plasma-Induced Radicals and Their Corresponding Peroxy Radicals in Polytetrafluoroethylene. *Macromolecules* **1991**, *24* (25), 6612-6617.
23. Tournut, C. Thermoplastic Copolymers of Vinylidene Fluoride. In *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*; Scheirs, J., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1997; pp 577-597.
24. Dargaville, T. H.; George, G.A.; Hill, D.J.T.; Whittaker, A.K.; High energy radiation grafting of fluoropolymers. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28* (9), 1355-1376.
25. Forsythe, J. S.; Hill, D. J. T.; Logothetis, A. L.; Pomery, P. J.; Whittaker, A. K. The Use of Crosslinking Promoters in the γ -Radiolysis of Poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoromethylvinyl ether).I. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *73* (2), 169-175.
26. Oshima, A.; Seguchi, T.; Tabata, Y. ESR study on free radicals trapped in crosslinked polytetrafluoroethylene (PTFE). *Radiation physics and chemistry* **1997**, *50* (6), 601-606.
27. Dawes, K.; Glover, L. C.; Vroom, D. A. The Effects of Electron Beam and γ -Irradiation on Polymeric Materials. In *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd ed.; James, E. M., Ed.; Springer: New York, 2007; pp 867-887.
28. Speight, J. G. *Lange's Handbook of Chemistry*, 16th ed.; McGraw-Hill: New York, 2005.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : DUMAS

DATE de SOUTENANCE :
16 mars 2012

Prénoms : Ludovic

TITRE :

POST-MODIFICATION PAR IRRADIATION γ DE POLYMERES A BASE DE FLUORURE DE VINYLIDENE - APPLICATIONS AUX MEMBRANES SEPARATRICES DE SUPERCAPACITE

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2012-ISAL-0016

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 /

et

bis

CLASSE :

RESUME : Ce travail porte sur la modification de matrices polymères à base de fluorure de vinylidene pour permettre leur utilisation en tant que membrane séparatrice dans les supercapacités. Basé sur un procédé d'irradiation par rayonnement γ , l'objectif principal était la limitation du gonflement du polymère lorsqu'il est mis en contact d'un milieu liquide relatif à l'application tout en gardant d'excellentes affinités avec celui-ci.

Le processus de base exploité étant la formation et la réaction des radicaux lors de l'irradiation du polymère, une partie de la thèse a été consacrée à leur étude par résonance paramagnétique électronique. Un modèle de simulation de spectre RPE a été mis en place pour identifier et quantifier chacune des espèces radicalaires. L'effet de la dose d'irradiation, de la durée d'un recuit et de la nature de la matrice polymère sur la proportion de ces espèces et sur leur réactivité a été évalué. Un lien avec la formation d'un réseau, a été proposé. Une attention particulière a ensuite été apportée à l'augmentation de la densité de réticulation avec le concours d'un agent réticulant, le TAIC. Pour terminer, une stratégie de modification des propriétés de surface du PVDF a été élaborée. Elle consiste dans un premier temps à radiogreffer un polymère à la surface du PVDF puis à modifier, dans un second temps les greffons par une chimie douce et sélective.

En conclusion, les approches complémentaires développées au cours de cette thèse ont permis de comprendre la radiolyse des polymères et de mettre à profit les processus élémentaires pour développer des stratégies robustes et prometteuses.

Mots-Clés : PVDF, Irradiation γ , Radical, Résonance Paramagnétique Electronique, Simulation, Réticulation, Radiogreffage, 2,3,4,5,6-pentafluorostyrène, Substitution Nucléophile.

Laboratoire (s) de recherche : Ingénierie des Matériaux Polymères / Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires
UMR 5223 INSA de Lyon

Directeurs de thèse: Daniel Portinha - Etienne Fleury

Président de jury : AMEDURI Bruno

Composition du jury :

AMEDURI	Bruno	DR CNRS (E.N.S. de Chimie de Montpellier)	– Examinateur
BONNEVIOT	Laurent	Prof. (E.N.S. Lyon)	– Examinateur
FLEURY	Etienne	Prof. (INSA Lyon)	– Directeur de thèse
KLOK	Harm-Anton	Prof. (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne)	– Rapporteur
LALEVEE	Jacques	Prof. (E.N.S. de Chimie de Mulhouse)	– Rapporteur
PORTINHA	Daniel	Maître de Conférences (INSA de Lyon)	– Co-directeur de thèse
ROUIF	Sophie	Dr (IONISOS)	– Membre invité